

*Entwicklung und Validierung einer kombinierten
Schnellanalysenmethode zur Bestimmung der natürlichen
Radionuklide ^{210}Pb , ^{210}Po , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{234}U und ^{238}U in
Trinkwasser*

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

der Fakultät Chemie und Pharmazie
der Universität Regensburg



vorgelegt von

Martina Schuster

aus Pfaffenhofen a. d. Ilm

Juli 2015

Promotionsgesuch eingereicht am: 23.07.2015

Die Arbeit wurde angeleitet von: Dr. Robert Schupfner

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Hubert Motschmann

Erstgutachter: Prof. Dr. Frank-Michael Matysik

Zweitgutachter: Prof. Dr. Joachim Wegener

Drittprüfer: Prof. Dr. Arno Pfitzner

1. Einleitung	1
2. Vorkommen natürlicher Radionuklide im Trinkwasser	3
2.1 Uran	3
2.2 Radium.....	4
2.3 Blei-210 und Polonium-210.....	5
3. Rechtliche Grundlagen	6
4. Theoretische Grundlagen	12
4.1 Grundbegriffe der Radioaktivität und Zerfallsarten.....	12
4.2 Verwendete Analysen- und Detektionsmethoden	16
4.2.1 Ionenaustauschchromatographie	16
4.2.2 Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie (F-AAS)	17
4.2.3 Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)	18
4.2.4 Liquid Scintillation Counting (LSC).....	18
4.2.5 γ -Spektrometrie mittels Reinstgermanium-Detektoren	19
5. Bisherige Methoden zur Bestimmung natürlicher Radionuklide	21
5.1 Bestimmung von ^{226}Ra	22
5.2 Bestimmung von ^{228}Ra	22
5.3 Bestimmung von ^{210}Pb und ^{210}Po	24
5.4 Bestimmung der Uranisotope ^{234}U , ^{235}U und ^{238}U	25
6. Analysenmethode zur kombinierten Bestimmung.....	27
6.1 Bisheriger Stand	27
6.2 Optimierung der Methode	28
6.2.1 Bestimmung der Elutionsbereiche	29
6.2.1.1 Elutionsbereich von Blei.....	29
6.2.1.2 Elutionsbereich von ^{210}Po	30
6.2.1.3 Elutionsbereich von Uran.....	31
6.2.1.4 Elutionsbereich von Kalium.....	32
6.2.1.5 Elutionsbereich von Radium	34

6.2.2 Optimierung des Verhältnisses von 6 M Salzsäure zu 1,5 M Milchsäure	35
6.2.3 Vergleich der Elutionsbereiche	39
7. Ausbeutenbestimmung	42
7.1 ^{210}Pb mittels stabilem Blei	42
7.2 ^{210}Po über Statistik	42
7.3 Uran mittels kathodischer Adsorptions-Stripping-Voltammetrie.....	44
7.4 Radium mittels ^{223}Ra	45
8. Validierung der optimierten Analysenmethode.....	49
8.1 Durchführung des Ringversuchs.....	49
8.1.1 $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Po}$ -Fraktion: 10 – 35 g.....	49
8.1.2 Uran-Fraktion: 45 – 90 g.....	51
8.1.3 $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ -Fraktion: 180 – 320 g	51
8.2 Berechnung der Aktivitätskonzentrationen und Nachweisgrenzen	52
8.2.1 ^{210}Po mittels Auswertung des α -Anteils im LSC-Spektrum	52
8.2.2 ^{210}Pb mittels Auswertung des β -Anteils im LSC-Spektrum	54
8.2.3 Uranisotope mittels LSC-Messung	55
8.2.4 ^{226}Ra und ^{228}Ra mittels γ -Spektrometrie	56
8.3 Ergebnisse des Ringversuchs.....	59
8.4 Diskussion der Ergebnisse	60
9. Bestimmung der effektiven Dosis	63
10. Zusammenfassung.....	66
A. Literaturverzeichnis	68
B. Abbildungsverzeichnis.....	71
C. Tabellenverzeichnis.....	73
D. Arbeitsvorschriften	75
E. Verwendete Chemikalien und Geräte	81
F. Danksagung.....	83
G. Erklärung	85

1. Einleitung

„Trinkwasser“ ist per Definition jedes Wasser, im ursprünglichen Zustand oder nach Aufbereitung, das zum Kochen, zur Zubereitung von Speisen und Getränken oder insbesondere zu häuslichen Zwecken bestimmt ist. Somit ist in Deutschland das Leitungswasser auch immer zugleich Trinkwasser.

Für die Beschaffenheit des Wassers für den menschlichen Gebrauch sind in der Trinkwasserverordnung zahlreiche Anforderungen und Grenzwerte definiert, sowie Umfang und Häufigkeit der Untersuchungen. Dadurch ist Trinkwasser das am intensivsten kontrollierte Lebensmittel in Deutschland. Allerdings wird dabei kaum auf radioaktive Substanzen eingegangen. [1]

Seit der Entstehung der Erde sind natürlich vorkommende radioaktive Stoffe im Boden enthalten. Dazu gehören vor allem die Radionuklide der drei natürlichen Zerfallsreihen von Uran-238, Uran-235 und Thorium-232 sowie Kalium-40. Durch Lösungs- und Transportvorgänge gelangen diese Stoffe ins Grundwasser. Auch werden natürliche Radionuklide von der kosmischen Strahlung in der Atmosphäre erzeugt, wie zum Beispiel Tritium. Dieses gelangt mit den Niederschlägen zur Erdoberfläche und somit auch in Oberflächen- und Grundwässer. Da die Konzentration der Nuklide im Wasser stark von den geologischen Gegebenheiten abhängt und die Radionuklide einer Zerfallsreihe unterschiedliche chemische und physikalische Eigenschaften aufweisen, liegen sie in vielen natürlichen Gewässern nicht im radioaktiven Gleichgewicht vor. Dies erschwert die Trinkwasseranalytik, da nicht von der Aktivitätskonzentration der Mutter- auf die Tochternuklide (oder umgekehrt) geschlossen werden kann, sondern jedes Radionuklid einzeln bestimmt werden muss. [2]

Künstliche radioaktive Stoffe in Trinkwasser sind in der Regel von untergeordneter Bedeutung, da die Emission dieser Nuklide (zum Beispiel aus Kernkraftwerken) sowohl nach Strahlenschutzverordnung (StrSchV) [3] als auch nach der Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen (REI) [4] strengen Vorschriften unterliegt. Sie wird regelmäßig und umfassend überwacht, sodass in Deutschland praktisch auszuschließen ist, dass künstliche Radionuklide unbemerkt ins Trinkwasser gelangen.

Da die bisher angewandten Methoden zur Bestimmung natürlicher Radionuklide in Trinkwasser sehr zeitaufwändig, arbeits- und kostenintensiv sind, befasst sich diese Arbeit

mit der Entwicklung, Optimierung und Validierung einer schnellen und kostengünstigen Analysenmethode zur kombinierten Bestimmung von ^{210}Pb , ^{210}Po , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{234}U und ^{238}U in Trinkwasser.

2. Vorkommen natürlicher Radionuklide im Trinkwasser

Die Aktivitätskonzentrationen der natürlichen Radionuklide variieren in weiten Grenzen und sind unter anderem abhängig von

- der Entnahmetiefe und Beschaffenheit des Wassers,
- dem Uran- und Thoriumgehalt der Gesteine des Grundwasserleiters,
- der Gesteinsart und den örtlichen hydrogeologischen Verhältnissen des Wasservorkommens,
- der Halbwertszeit des Radionuklids,
- den elementspezifischen chemisch-physikalischen Eigenschaften (z. B. Löslichkeits-, Sorptions-, Komplexbildungsverhalten, Oxidationsstufen) des Radionuklids
- den jahreszeitlichen Schwankungen
- und der Niederschlagsmenge.

Erhöhte Aktivitätskonzentrationen treten vorwiegend in Wässern aus granitisch geprägten Gebieten auf, wie z. B. im Erzgebirge, Fichtelgebirge, Bayrischen Wald und Schwarzwald. Zur Beurteilung der Strahlenexposition durch den Konsum von Trinkwasser sind vor allem die natürlichen Radionuklide ^{238}U , ^{228}Ra , ^{226}Ra , ^{222}Rn , ^{210}Pb und ^{210}Po von Interesse. [5]

2.1 Uran

Das in der Erdkruste vorkommende Uran besteht aus den drei Uranisotopen ^{238}U und ^{234}U aus der Uran-Radium-Zerfallsreihe (siehe Abbildung 1) sowie dem ^{235}U aus der Uran-Actinium-Zerfallsreihe (siehe Abbildung 18), wobei ^{238}U mit einem Massenanteil von 99,28 % den Hauptanteil ausmacht.

Uran kommt in der Natur nur in Verbindungen vor, meist in der Oxidationsstufe +6 in Form des stabilen Uranyl-Ions UO_2^{2+} . Dieses bildet mit Carbonat-, Phosphat- und Sulfat-Ionen lösliche Komplexe, die eine hohe Mobilität des Urans erzeugen. Unter reduzierenden Verhältnissen können dagegen unlösliche Salze oder Hydrolyseprodukte gebildet werden, die zur Ausfällung des Urans führen. [5]

Uran – Radium – Reihe											Th-234 24,1 d	← α	U-238 4,5 · 10 ⁹ a
													Pa-234 1,2 m 6,7 h
		Pb-214 26,8 m	← 99,98 %	Po-218 3,05 m	←	Rn-222 3,8 d	←	Ra-226 1600 a	←	Th-230 8 · 10 ⁴ a	←	U-234 2,5 · 10 ⁵ a	0,15 %
	TL-210 1,3 m	← 0,04 %	Bi-214 19,8 m	← 99,9 %	At-218 2 s								
Hg-206 8,1 m	← 10 ⁻⁶ %	Pb-210 22 a	←	Po-214 162 μs	←	Rn-218 35 ms				← α			
	TI-206 4,3 m	← 5 · 10 ⁻⁵ %	Bi-210 5 d										β ⁻
		Pb-206 stabil	←	Po-210 138 d									

Abb. 1: Uran-Radium-Zerfallsreihe mit den entsprechenden Halbwertszeiten und Emissionswahrscheinlichkeiten (sofern nicht 100 %) [6]

2.2 Radium

Radium ist ein Erdalkalielement, welches ausschließlich zweiwertige Ra^{2+} -Ionen bildet und in seinem chemischen Verhalten dem Ba^{2+} -Ion ähnelt. Alle Radiumisotope sind radioaktiv und kommen in der Natur nur in sehr geringen Konzentrationen vor. Von den vier natürlich vorkommenden Nukliden sind nur das ^{228}Ra aus der Thorium-Zerfallsreihe und das ^{226}Ra aus der Uran-Radium-Zerfallsreihe von Bedeutung.

Thorium – Reihe											Ra-228 5,7 a	←	Th-232 1,4 · 10 ¹⁰ a
													Ac-228 6,13 h
	Pb-212 10,6 h	←	Po-216 0,15 s	←	Rn-220 55,6 s	←	Ra-224 3,64 d	←	Th-228 1,9 a				
TI-208 3,1 m	← 36,2 %	Bi-212 60,6 m											
	Pb-208 stabil	←	Po-212 0,3 μs										

Abb. 2: Thorium-Zerfallsreihe mit den entsprechenden Halbwertszeiten und Emissionswahrscheinlichkeiten (sofern nicht 100 %) [7]

Radium ist unter normalen Bedingungen gut löslich und besitzt daher eine hohe Mobilität im Grundwasser. Es wird hauptsächlich in Form von Desorption mittels eines Kationenaustauschprozesses aus dem Wirtsgestein gelöst, wobei als Austauschpartner häufig die zweiwertigen Barium- oder Strontium-Ionen dienen. In natürlichen Wässern ist Radium überwiegend an Partikel und Kolloide gebunden. Die Radiumkonzentration im Grundwasser ist wesentlich enger mit der Chemie des Wassers als mit dem Radiumgehalt des Untergrunds verbunden. So wird zum Beispiel die Mobilisierung des Radiums durch die Anwesenheit von Nitrationen mehr begünstigt als durch kleinere Chloridionen. [5]

2.3 Blei-210 und Polonium-210

^{210}Pb und ^{210}Po stammen aus der Uran-Radium-Reihe und gelangen sowohl durch das Auswaschen aus dem Untergrundgestein als auch durch den radioaktiven Zerfall des im Wasser gelösten ^{222}Rn ins Grundwasser. Blei- und Poloniumverbindungen haben in natürlichen Wässern im Allgemeinen eine geringe Löslichkeit und sind häufig an organische und anorganische Kolloide gebunden. ^{210}Pb kann allerdings mit organischen Komplexen lösliche Verbindungen bilden, wodurch es eine gewisse Mobilität erhält, wohingegen ^{210}Po wegen der bevorzugten Adsorption an Oberflächen hauptsächlich partikelgebunden transportiert oder dem Wasser entzogen wird. [5]

Einen Überblick über den Bereich der Aktivitätskonzentrationen der natürlichen Radionuklide in Trinkwasser gibt Tabelle 1. Diese Wertebereiche wurden vom BfS bei der Untersuchung von 582 Trinkwässern aus ganz Deutschland ermittelt.

Tabelle 1: Bereich der Aktivitätskonzentrationen natürlicher Radionuklide in 582 Trinkwässern aus ganz Deutschland in der Einheit mBq/L (Werte entnommen aus [5])

Radionuklid	Aktivitätskonzentration / mBq/L
^{238}U	< 0,7 - 320
^{226}Ra	< 0,8 - 350
^{228}Ra	< 0,7 - 120
^{210}Pb	< 0,6 - 250
^{210}Po	< 0,2 - 180

3. Rechtliche Grundlagen

Trinkwasser ist das am häufigsten untersuchte Lebensmittel. Die Anforderungen an die Trinkwasserqualität sind hoch und sollen durch Einhaltung von verschiedenen mikrobiologischen, chemischen und allgemeinen Indikatorparametern gewährleistet werden. Jedoch sind für radioaktive Stoffe kaum Grenzwerte festgelegt. In der deutschen Trinkwasserverordnung aus dem Jahre 1976 wurde zwar festgelegt, dass „radioaktive Substanzen im Trinkwasser nicht in Konzentrationen enthalten sein dürfen, die geeignet sind, die menschliche Gesundheit zu gefährden“, jedoch wurden keine konkreten Parameter genannt. Erst mit der Europäischen Trinkwasser-Richtlinie 98/83/EG vom 3. November 1998 wurden erstmals die radioaktivitätsbezogenen Indikatorparameter „Tritium“ und „Gesamtrichtdosis“ eingeführt, welche durch die Trinkwasserverordnung 2001 in nationales Recht umgesetzt wurden. Diese Parameterwerte sollen dem vorsorgenden Gesundheitsschutz der Bevölkerung dienen. Bei der Gesamtrichtdosis handelt es sich um eine effektive Dosis, die eine für den Trinkwasserbereich spezifische Konvention darstellt. Sie ist allerdings in nationalen und internationalen Empfehlungen und Regelwerken nicht einheitlich definiert. [8]

In Tabelle 2 sind die in der geltenden Trinkwasserverordnung festgelegten Grenzwerte und Anforderungen für die Radioaktivitätsparameter dargestellt.

Tab. 2: Vorgaben der Trinkwasserverordnung zu Radioaktivitätsparametern (Auszug aus Anlage 3 Teil I TrinkwV 2001) [1]

Laufende Nummer	Parameter	Einheit, als	Grenzwert/ Anforderung	Bemerkung
21	Tritium	Bq/L	100	Anmerkung 3 und 4
22	Gesamtrichtdosis	mSv/Jahr	0,1	Anmerkung 3 bis 5

Anmerkung 3: Die Kontrollhäufigkeit, die Kontrollmethoden und die relevantesten Überwachungsstandorte werden zu einem späteren Zeitpunkt gemäß nach dem Artikel 12 der Trinkwasserrichtlinie festgesetzten Verfahren festgelegt.

Anmerkung 4: Die zuständige Behörde ist nicht verpflichtet, eine Überwachung von Trinkwasser im Hinblick auf Tritium oder der Radioaktivität zur Festlegung der Gesamtrichtdosis durchzuführen, wenn sie auf der Grundlage anderer durchgeführter Überwachungen davon überzeugt ist, dass der Wert für Tritium bzw. der berechnete Gesamtrichtwert deutlich unter dem Parameterwert liegt. In diesem Fall teilt sie dem Bundesministerium für Gesundheit über die zuständige oberste Landesbehörde oder eine von ihr benannte Stelle die Gründe für ihren Beschluss und die Ergebnisse dieser Überwachung mit.

Anmerkung 5: Mit Ausnahme von Tritium, Kalium-40, Radon und Radonzerfallsprodukten

Zwar werden explizit die Radionuklide genannt, die bei der Ermittlung der Gesamtrichtdosis auszuklammern sind, jedoch wird keine Aussage über die dosisrelevanten Radionuklide getroffen. Damit fehlt eine eindeutige Definition des Parameters Gesamtrichtdosis und damit die Berechnungsgrundlage zur Bestimmung dieser Größe. Auch sind hier keine Vorschriften für den praktischen Vollzug vorgegeben worden, insbesondere fehlen Festlegungen zur Berechnung der Gesamtrichtdosis, zur Kontrollhäufigkeit, den Kontrollmethoden, den Probenahmeverfahren und den Überwachungsstandorten. Somit werden die Parameter Tritium und Gesamtrichtdosis bisher in Deutschland im Rahmen der Trinkwasserverordnung nicht überwacht. [1, 5]

Erst mit der Euratom-Richtlinie zur Festlegung von Anforderungen an den Schutz der Gesundheit der Bevölkerung hinsichtlich radioaktiver Stoffe in Wasser für den menschlichen Gebrauch vom 22. Oktober 2013 wurden die bisher fehlenden Vorschriften für den praktischen Vollzug vorgegeben. Außerdem wurde Radon als neuer Parameterwert eingeführt.

Tab. 3: Parameterwerte für Radon, Tritium und Gesamtrichtdosis (RD) der Euratom-Richtlinie (Richtlinie 2013/51 Euratom des Rates, Anhang I) [9]

Parameter	Parameterwert	Einheit	Anmerkung
Radon	100	Bq/L	Anm. 1
Tritium	100	Bq/L	Anm. 2
RD	0,10	mSv	

Anmerkung 1:

- a) Die Mitgliedstaaten können einen Wert für Radon festsetzen, der nicht überschritten werden sollte und unterhalb dessen die Optimierung des Schutzes fortgesetzt werden sollte, ohne dabei die Wasserversorgung auf nationaler oder regionaler Ebene zu gefährden. Der von einem Mitgliedstaat festgesetzte Wert kann höher als 100 Bq/L sein, darf aber 1000 Bq/L nicht übersteigen. Um die nationale Gesetzgebung zu vereinfachen, können die Mitgliedstaaten beschließen, den Parameterwert an diesen Wert anzupassen.
- b) Abhilfemaßnahmen gelten aus Strahlenschutzgründen ohne weitere Prüfung als gerechtfertigt, wenn die Radonkonzentration mehr als 1000 Bq/L beträgt.

Anmerkung 2:

Erhöhte Tritiumwerte können auf das Vorhandensein anderer künstlicher Radionuklide hindeuten. Liegt die Tritiumkonzentration über dem für sie festgelegten Parameterwert, ist eine Analyse im Hinblick auf das Vorhandensein anderer künstlicher Radionuklide erforderlich.

Bei den Parameterwerten handelt es sich jedoch nicht um Grenzwerte. Daher ist bei Nichteinhalten zunächst zu prüfen, ob dies ein Risiko für die menschliche Gesundheit darstellt. Die Erstellung geeigneter Überwachungsprogramme obliegt den einzelnen Mitgliedstaaten. Es ist darauf zu achten, dass die angewandten Analysemethoden zur Bestimmung der Aktivitätskonzentration mindestens die in Tabelle 4 aufgelisteten Nachweisgrenzen erreichen.

Tab. 4: Erforderliche Nachweisgrenzen NWG bei der Bestimmung der Aktivitätskonzentration verschiedener Radionuklide (Auszug aus Richtlinie 2013/51 Euratom des Rates, Anhang III) [9]

Parameter und Radionuklide	NWG / Bq/L (Anm. 1, 2)	Anmerkungen
Tritium	10	Anm. 3
Radon	10	Anm. 3
Brutto-Alpha-Aktivität	0,04	Anm. 4
Brutto-Beta-Aktivität	0,4	Anm. 4
²³⁸ U	0,02	
²³⁴ U	0,02	
²²⁶ Ra	0,04	
²²⁸ Ra	0,02	Anm. 5
²¹⁰ Po	0,02	
²¹⁰ Pb	0,01	

- Anmerkung 1:** Die Nachweisgrenze ist zu berechnen nach der Norm ISO 11929: „Determination of the characteristic limits (decision threshold, detection limit and limits of the confidence interval) for the measurements of ionizing radiation – Fundamentals an application“ mit Abweichungswahrscheinlichkeiten der 1. und 2. Art von jeweils 0,05.
- Anmerkung 2:** Messunsicherheiten sind zu berechnen und zu melden als vollständige Standardunsicherheiten oder als erweiterte Standardunsicherheiten mit einem Erweiterungsfaktor von 1,96 gemäß dem ISO-Leitfaden „Guide for the Expression of Uncertainty in Measurement“.
- Anmerkung 3:** Die Nachweisgrenze für Tritium und Radon liegt bei 10 % des Parameterwerts von 100 Bq/L.
- Anmerkung 4:** Die Nachweisgrenzen für die Brutto-Alpha-Aktivität und die Brutto-Beta-Aktivität liegen bei 40 % der Prüfwerte von 0,1 bzw. 1,0 Bq/L.
- Anmerkung 5:** Diese Nachweisgrenze gilt nur für die Erstprüfung in Hinblick auf die RD für eine neue Wasserquelle. Falls die Erstprüfung keinen plausiblen Grund dafür angibt, dass ^{228}Ra 20 % der abgeleiteten Konzentration überschreitet, kann die Nachweisgrenze auf 0,08 Bq/L für spezifische Routinemessungen für das Nuklid ^{228}Ra erhöht werden, bis eine anschließende erneute Kontrolle erforderlich ist.

Es besteht jedoch keine Überwachungspflicht, wenn ein Mitgliedstaat auf Grund von repräsentativen Erhebungen, Überwachungsdaten oder anderen zuverlässigen Informationen davon überzeugt ist, dass die in Tabelle 3 aufgeführten Parameterwerte nicht überschritten werden. Die Überwachungshäufigkeit richtet sich nach der in einem Versorgungsgebiet pro Tag abgegebenen oder produzierten Wassermenge und liegt bei mindestens einer Analyse pro Jahr. Bei natürlich vorkommenden Radionukliden, die eine stabile Konzentration aufweisen, ist allerdings auch eine abweichende Regelung zulässig.

Für die Überwachung der Richtdosis werden im Anhang III der Euratom-Richtlinie 2013/51 verschiedene Prüfstrategien genannt, die die Mitgliedstaaten anwenden können. So können entweder einzelne Radionuklide untersucht oder die Gesamt- α - bzw. Gesamt- β -Aktivität bestimmt werden. Für die Gesamt- α -Aktivität wird ein Prüfniveau von 0,1 Bq/L und für die Gesamt- β -Aktivität 1,0 Bq/L empfohlen. Liegen die ermittelten Gesamtaktivitäten über diesen Werten, ist eine Analyse auf spezifische Radionuklide erforderlich. Übersteigt bei der Prüfung einzelner Radionuklide eine der Aktivitätskonzentrationen 20 % des entsprechenden abgeleiteten Wertes (siehe Tabelle 5), sind Analysen zusätzlicher Radionuklide erforderlich. Welche dies sind, legen die Mitgliedsstaaten unter Berücksichtigung aller relevanten

Informationen über mögliche Radioaktivitätsquellen selbst fest. Die Berechnung der Richtdosis erfolgt anhand der gemessenen Radionuklidkonzentrationen und der entsprechenden Dosiskoeffizienten (Richtlinie 96/29/Euratom Anhang III Tabelle A). Die Einhaltung des Parameterwerts von 0,1 mSv/Jahr ist gewährleistet, wenn folgende Formel gilt:

$$\sum_{i=1}^n \frac{c_i(obs)}{c_i(der)} \leq 1 \quad (1)$$

mit den Größen:

$c_i(obs)$: beobachtete Konzentration des Radionuklids i

$c_i(der)$: abgeleitete Konzentration des Radionuklids i

n : Anzahl der nachgewiesenen Radionuklide

Die nachfolgende Tabelle 5 gibt die abgeleitete Konzentration der häufigsten natürlichen Radionuklide an. Bei den abgeleiteten Konzentrationen handelt es sich um Werte, die für eine Dosis von 0,1 mSv und einer jährlichen Aufnahme von 730 Litern Wasser anhand der Dosiskoeffizienten in Anhang III Tabelle A der Richtlinie 96/29/Euratom für eine erwachsene Person berechnet wurden.

Tab. 5: Abgeleitete Konzentrationen für natürliche Radioaktivität in Wasser für den menschlichen Gebrauch (Richtlinie 2013/51 Euratom des Rates, Anhang III) [9]

Nuklid	Abgeleitete Konzentration
$^{238}\text{U}^{1)}$	3,0 Bq/L
$^{234}\text{U}^{1)}$	2,8 Bq/L
^{226}Ra	0,5 Bq/L
^{228}Ra	0,2 Bq/L
^{210}Pb	0,2 Bq/L
^{210}Po	0,1 Bq/L

¹⁾ Diese Tabelle berücksichtigt nur die radiologischen Eigenschaften von Uran, nicht seine chemische Toxizität

Uran nimmt eine Sonderstellung ein, da seit 2011 in der Trinkwasserverordnung auf Grund seiner chemischen Toxizität ein Grenzwert für die Massenkonzentration von 10 µg/L angegeben wird. Dieser Wert entspricht 0,124 Bq/L ^{238}U , also nur einem Bruchteil des nuklidspezifischen Grenzwerts von 3,0 Bq/L. [8]

Die Umsetzung dieser Euratom-Richtlinie in nationales Recht soll voraussichtlich November 2015 erfolgen. [9]

4. Theoretische Grundlagen

4.1 Grundbegriffe der Radioaktivität und Zerfallsarten

Unter Radioaktivität versteht sich die Eigenschaft bestimmter Atomkerne, sich ohne äußere Einwirkung von selbst in andere Kerne umzuwandeln und dabei energiereiche Strahlung auszusenden. Diese instabilen Atome werden Radionuklide genannt. Die Anzahl der Zerfälle oder Kernumwandlungen pro Zeiteinheit ist ein Maß für die Aktivität eines radioaktiven Stoffes und gehorcht den Gesetzen der Statistik. Das Gesetz des radioaktiven Zerfalls lautet demnach folgendermaßen:

$$A = -\frac{dN}{dt} = \lambda N \quad (2)$$

Dabei entspricht A der Aktivität, $-dN/dt$ der radioaktiven Zerfallsrate, N der Anzahl der Atome eines bestimmten Radionuklids und λ der Zerfallskonstanten. Durch Integration der Gleichung von N_0 bis N und 0 bis t gelangt man zu Gleichung (3).

$$N = N_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad (3)$$

Die Zerfallskonstante λ kann auch als $\ln 2/t_{1/2}$ geschrieben werden, wobei $t_{1/2}$ für die Halbwertszeit eines bestimmten Nuklids steht. Dies ist jene Zeit, nach der die Hälfte aller vorhandenen Kerne zerfallen ist.

Da die Aktivität A proportional zur Anzahl N der radioaktiven Atome ist, gilt Gleichung (3) auch für die Aktivität.

$$A = A_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad (4)$$

Die Aktivität wird im Internationalen Einheitensystem (SI, frz. *Système international d'unités*) in der Einheit Becquerel (Bq) angegeben, benannt nach Henri Becquerel (1852-1908), dem Entdecker der Radioaktivität von Uran, wobei 1 Becquerel einem Zerfall pro Sekunde entspricht.

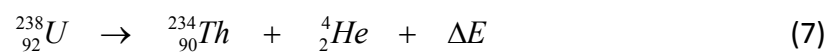
Das Verhältnis der Aktivität A zur Masse m wird als spezifische Aktivität a und das Verhältnis zum Volumen V als Aktivitätskonzentration c bezeichnet.

$$a = \frac{A}{m} \quad c = \frac{A}{V} \quad (5, 6)$$

Zerfällt ein Radionuklid in ein weiteres Radionuklid, spricht man von Mutter- und Tochternuklid. Im radioaktiven Gleichgewicht ist die Aktivität der beiden Nuklide gleich. Dieses wird nach ca. 10 Halbwertszeiten λ_2 des Tochternuklids erreicht, wenn λ_2 sehr viel

kleiner als die Halbwertszeit λ_1 des Mutternuklids ist. Dieser Zusammenhang hat den Vorteil, dass die Aktivität eines Mutternuklids auch über sein Tochternuklid bestimmt werden kann. [10]

Zwei der häufigsten Zerfallsarten sind der α - und der β^- -Zerfall. Beim α -Zerfall werden 2 Protonen und 2 Neutronen aus dem Kern emittiert, dies entspricht einem Heliumkern. Dadurch verringert sich die Massenzahl des Radionuklids um 4 und die Kernladungszahl um 2. Die dabei freiwerdende Energie ΔE liegt für natürliche α -Strahler typischerweise in der Größenordnung von 2 bis 11 MeV. Der α -Zerfall kann bei Nukliden ab einer Atommassenzahl von größer 150 auftreten. Ein typisches Beispiel für einen α -Strahler stellt das Uran dar.



Beim β^- -Zerfall wird ein Elektron e^- aus dem Kern emittiert. Dieses entsteht bei der Umwandlung eines Neutrons n aus dem Kern in ein Proton p . Aufgrund des Energie- und Impulserhaltungssatzes muss zusammen mit dem Elektron ein weiteres Teilchen vom Kern emittiert werden, das sogenannte Antineutrino $\bar{\nu}$.



Die Massenzahl bleibt beim β^- -Zerfall gleich, lediglich die Kernladungszahl wird um 1 erhöht. Diese Zerfallsart tritt vor allem bei Kernen mit hoher Neutronenzahl auf, bezogen auf das Verhältnis von Protonen zu Neutronen im Kern. Ein Beispiel hierfür ist ${}^{210}\text{Pb}$.



Eine häufige Begleiterscheinung radioaktiver Zerfälle ist die γ -Strahlung. Diese tritt auf, wenn bei einem Zerfall ein Atomkern im angeregten Zustand entsteht und dieser durch Aussendung elektromagnetischer Strahlung in den Grundzustand übergeht. Dabei ändert sich weder die Protonen- noch die Kernladungszahl, lediglich der Energiegehalt sinkt. [10, 11]

Ein weiterer wichtiger Begriff ist die effektive Dosis E . Sie ist die Summe der einzelnen Organdosen H_T , jeweils multipliziert mit dem zugehörigen Gewebe-Wichtungsfaktor w_T . Ihre Einheit ist das Sievert (Sv).

$$E = \sum_T w_T \cdot H_T \quad (10)$$

Die Organdosis H_T ist das Produkt aus der Organ-Energiedosis $D_{T,R}$ (über das Gewebe oder Organ T gemittelte Energiedosis), die durch die Strahlung R erzeugt wird und dem

Strahlungs-Wichtungsfaktor w_R . Besteht die Strahlung aus Arten und Energien mit unterschiedlichen Werten von w_R , so werden die einzelnen Beiträge summiert. Es ergibt sich folgende Gleichung 11.

$$H_T = \sum_R w_R \cdot D_{T,R} \quad (11)$$

Die Organ-Folgedosis $H_T(\tau)$ ist das Zeitintegral der Organ-Dosisleistung im Gewebe oder Organ T , die eine Person infolge einer Inkorporation radioaktiver Stoffe enthält.

$$H_T(\tau) = \int_{t_0}^{t_0+\tau} \dot{H}_T(t) dt \quad (12)$$

$\dot{H}_T(t)$: mittlere Organ-Dosisleistung im Gewebe oder Organ T zum Zeitpunkt t

τ : Zeitraum, angegeben in Jahren, über den die Integration erfolgt. Wird kein Wert angegeben, ist für Erwachsene ein Zeitraum von 50 Jahren und für Kinder der Zeitraum vom jeweiligen Alter bis zum Alter von 70 Jahren zu Grunde zu legen.

Die Summe der Organ-Folgedosen $H_T(\tau)$ multipliziert mit dem zugehörigen Gewebe-Wichtungsfaktor w_T ergibt die effektive Folgedosis $E(\tau)$. [5]

$$E(\tau) = \sum_T w_T \cdot H_T(\tau) \quad (13)$$

Bei dem in der Trinkwasserverordnung verwendeten Begriff der Gesamtrichtdosis RD handelt es sich um eine effektive Dosis, die eine für den Trinkwasserbereich spezifische Konvention darstellt. Sie ergibt sich als Summe der Produkte der nuklidspezifischen Aktivitätskonzentrationen mit den jeweiligen nuklidspezifischen Dosiskoeffizienten und dem jährlichen Trinkwasserkonsum.

$$RD_i = \sum_{r=1}^n c_r \cdot g_{i,r} \cdot U_i \quad (14)$$

mit den Größen

c_r : Aktivitätskonzentration des Radionuklids r in Bq/L

$g_{i,r}$: Ingestions-Folgedosiskoeffizient für Personen der Altersgruppe i und dem Radionuklid r in Sv/Bq

U_i : konsumierte Trinkwassermenge für Personen der Altersgruppe i in L

Die Ingestions-Folgedosiskoeffizienten errechnen sich beim Erwachsenen aus der Summation der jährlichen Dosisbeiträge für einen Zeitraum von 50 Jahren nach der Ingestion. Bei Kindern werden die der Ingestion folgenden 70 Jahre in die Berechnung der Folgedosis einbezogen. Bei diesem Modell wird die gesamte Folgedosis dem Jahr der Aktivitätsaufnahme angerechnet. [5]

4.2 Verwendete Analysen- und Detektionsmethoden

4.2.1 Ionenaustauschchromatographie

In der Matrix Trinkwasser liegen die zu bestimmenden Analyten nebeneinander vor. Um sie analysieren zu können, ist es wichtig, sie voneinander zu trennen. Dazu wird eine Ionenaustauschchromatographie verwendet. Dies ist eine Form der Flüssig-Fest-Chromatographie, die auf der reversiblen Ausbildung heteropolarer Bindungen zwischen den an die Matrix des Ionenaustauschers gebundenen Festionen und den mobilen Gegenionen basiert. Bei der stationären Phase handelt es sich hier um einen stark sauren Kationenaustauscher aus einem Styrol-Divinylbenzol-Copolymerisat mit Sulfonsäuregruppen als Ankergruppen.

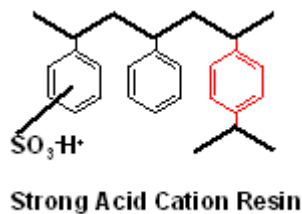


Abb. 3: Styrol-Divinylbenzol-Copolymerisat mit Sulfonsäuregruppen als Ankergruppen [12]

Als mobile Phase wird 1,5 M Ammoniumlactat, im späteren Verlauf auch 6 M Salzsäure verwendet. Die Trennung der Kationen basiert auf unterschiedlich starken elektrostatischen Wechselwirkungen der Ionen mit dem Austauscherharz, wodurch sich unterschiedliche Austauschgleichgewichte einstellen. Mehrfach geladene Ionen haben eine höhere Affinität zum Austauschermaterial und verbleiben daher länger auf der Säule. Bei Ionen gleicher Ladung werden größere Ionen auf Grund ihres geringeren Radius der Hydrathülle stärker zurück gehalten. [13]

4.2.2 Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie (F-AAS)

Die Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie (F-AAS) ist eine Methode zur Bestimmung stabiler Elemente. Dabei macht man sich zunutze, dass freie Atome durch Energiezufuhr in Form von Strahlung in Zustände höherer Energie überführt werden können. Da nur ganz bestimmte Energiebeträge von einem Atom im Grundzustand aufgenommen werden können, kann auch nur Strahlung einer bestimmten Wellenlänge absorbiert werden. Diese Wellenlänge wird von einer sogenannten Hohlkathodenlampe (HKL) erzeugt. Dabei handelt es sich um einen mit Neon oder Argon gefüllten Glaszylinder, in dem die Kathode und Anode eingeschmolzen sind. Die Kathode hat die Form eines Hohlkörpers und besteht aus dem zu bestimmenden Element oder ist mit ihm gefüllt. Durch Anlegen einer Spannung von einigen hundert Volt wird zwischen den Elektroden eine Glimmentladung gezündet und ein Strom positiver Neon- bzw. Argonionen entsteht, der aus der Kathode Atome herausschlägt und zur Emission anregt. Somit sendet die Hohlkathodenlampe die charakteristische Strahlung des zu bestimmenden Elements aus. Durch dieses Licht wird die zu analysierende Probe geschickt. Wichtig dabei ist, dass der Analyt in gelöster Form vorliegt, damit er über einen Zerstäuber angesaugt und in feine Tröpfchen zerstäubt werden kann. Diese werden unter hohem Druck gegen eine Prallkugel geschleudert, sodass noch kleinere Tröpfchen entstehen. In der Mischkammer wird dieses Aerosol mit dem Brenngas und dem Oxidans vermischt und anschließend über dem Brennerkopf gezündet. Beim Verdunsten des Lösungsmittels in der Flamme entstehen Salzpartikel, die schmelzen, verdampfen und zu Metallatomen dissoziieren. Diese Atome können nun die von der HKL ausgesandte Strahlungsenergie aufnehmen (Resonanzabsorption), wodurch Elektronen von der äußeren Schale auf höhere Energieniveaus gehoben werden, sodass sich das Atom im angeregten Zustand befindet. Die Abnahme der Strahlungsenergie wird als Extinktion E gemessen und ist nach Lambert-Beer (Gleichung 15) proportional zur Konzentration c des absorbierenden Stoffs. In die Gleichung gehen außerdem die Schichtdicke d und der molare Extinktionskoeffizient ε ein, der bei konstanten äußeren Bedingungen eine Stoffkonstante und für das jeweilige Element spezifisch ist. [14]

$$E = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (15)$$

I_0 und I stehen für die Strahlungsintensität vor bzw. nach der Absorption.

4.2.3 Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

Die ICP-OES ist genau wie die F-AAS eine Methode zur Bestimmung stabiler Elemente. Die Probe, in welcher der Analyt in gelöster Form vorliegen muss, wird über ein Pumpensystem angesaugt und in den Zerstäuber geleitet. Mit Hilfe eines Trägergasstroms wird das entstehende Aerosol in ein Argonplasma eingebracht, welches durch ein elektromagnetisches Hochfrequenzfeld erzeugt wird. Ein Plasma ist ein ionisiertes Gas, in dem sowohl Atome als auch Kationen und freie Elektronen vorliegen und es herrschen Temperaturen von 6000 K bis 10000 K. Gelangt die Probenlösung in das Plasma, verdampft zunächst das Lösungsmittel. Anschließend schmilzt und verdampft der resultierende Feststoff, so dass dann Atome und Ionen des zu bestimmenden Elements vorliegen. Durch die thermische Anregung oder durch Stöße mit den freien Elektronen im Plasma können Hüllenelektronen der Analytatome oder -ionen in verschiedene energetisch höhere Zustände gehoben werden, die beim Zurückfallen überschüssige Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung abgeben. Obwohl die Lichtemission diskret ist, können die Elektronen auf mehrere verschiedene energetisch niedrigere Niveaus zurückfallen, so dass ein ICP-OES-Spektrum um ein vielfaches linienreicher als ein F-AAS-Spektrum ist. Mittels geeigneten optischen Komponenten wird die Lichtemission spektral zerlegt und der Analyt über die registrierte Wellenlänge identifiziert. Die Registrierung der Photonen des emittierten Lichts erfolgt über einen Photomultiplier durch Nutzung des photoelektrischen Effekts. Die Intensität liefert dabei eine Aussage über die Analytkonzentration. [15]

4.2.4 Liquid Scintillation Counting (LSC)

Die Flüssigszintillationsmessung (englisch: Liquid Scintillation Counting, kurz: LSC) ist eine Methode zur Messung von α - und β -Strahlern. Sie basiert im Wesentlichen auf der Umwandlung von ionisierender Strahlung in Licht. Die Probenlösung wird mit einem sogenannten Szintillations-Cocktail vermischt. Dabei handelt es sich um ein organisches Lösungsmittel, in dem organische fluoreszierende Moleküle enthalten sind. Die ionisierende Strahlung gibt ihre Energie zunächst an die Lösungsmittelmoleküle ab, die wiederum die Energie auf die fluoreszierenden Moleküle übertragen. Dadurch gehen diese in einen angeregten Zustand über und beim Zurückfallen in den Grundzustand werden Lichtquanten emittiert. Beim Auftreffen auf die Photokathode werden Elektronen erzeugt, die von einem

Photomultiplier gesammelt und verstärkt werden, sodass ein messbarer Impuls entsteht. Dieser Impuls ist proportional zur Anzahl der primär erzeugten Lichtquanten und somit auch zur Energie der Strahlung. Mittels einer Software werden die Impulse bestimmten Kanälen zugeordnet und man erhält ein Pulshöhenspektrum. Die Berechnung der Aktivität erfolgt anhand der Zählrate R (Impulse pro Messzeit) in einem ausgewählten Bereich (Region of interest ROI) anhand folgender Gleichung.

$$A = \frac{R}{\eta_{phys} \cdot \eta_{chem} \cdot \gamma} \quad (16)$$

mit

A : Aktivität in Bq

R : nulleffektsbereinigte Zählrate in cps

η_{phys} : physikalischer Wirkungsgrad in cps/Bq

η_{chem} : chemische Ausbeute

γ : Emissionswahrscheinlichkeit des Radionuklids in $(\text{Bq}\cdot\text{s})^{-1}$

Mit Hilfe der „pulse shape analysis“-Funktion (kurz PSA) des in dieser Arbeit verwendeten Quantulus 1220 ist es möglich, die gesammelten Impulse in ein α - und β -Spektrum aufzuteilen. Das Programm nutzt dabei die unterschiedliche Abklingdauer der α - und β -Impulse aus. Die energiereichen α -Teilchen erzeugen im Lösungsmittel des Szintillationscocktails Triplett-Zustände, die im Gegensatz zu den durch β -Teilchen erzeugten Singulett-Zuständen langsamer abklingen. So dauert ein α -Impuls einige hundert Nanosekunden, wohingegen ein β -Impuls bereits nach 6-8 Nanosekunden abgeklungen ist. [16, 17]

4.2.5 γ -Spektrometrie mittels Reinstgermanium-Detektoren

Bei einem α - oder β -Zerfall können γ -Quanten einer für das Radionuklid charakteristischen Energie auftreten. Dies ist der Fall, wenn der Atomkern noch vorhandene überschüssige Energie in Form eines oder mehrerer γ -Quanten abgibt und somit von einem höheren (angeregten) in ein niedrigeres Energieniveau übergeht. Bei diesem Vorgang ändert sich weder die Kernladungs- noch die Massenzahl des Atoms, da es sich bei γ -Strahlen um elektromagnetische Strahlung handelt. Lediglich der Energiegehalt des Kerns sinkt. Eine

Möglichkeit zur Detektion dieser γ -Quanten stellen Reinstgermanium-Detektoren dar. Im Wesentlichen handelt es sich dabei um einen Germaniumkristall zwischen zwei Elektroden, an die eine Spannung angelegt ist. Durch die Wechselwirkung der γ -Quanten mit dem Halbleitermaterial Germanium, wird eine bestimmte Anzahl an Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband gehoben und es entsteht eine äquivalente Menge an Löchern im Valenzband. Diesen Vorgang bezeichnet man als photoelektrischen Effekt, wenn die gesamte Energie des Photons auf das Elektron übertragen wird. Die entstehenden Elektronen-Loch-Paare werden durch ein elektrisches Feld getrennt und an den Elektroden gesammelt. Dort erzeugen sie einen Impuls, der am Arbeitswiderstand des Detektors als Spannungsimpuls abgegriffen wird. Die nachgeschaltete Elektronik zählt und sortiert die Spannungsimpulse nach ihrer Amplitude und man erhält ein sogenanntes Pulshöhenspektrum. Da die Anzahl der Elektronen-Loch-Paare proportional zur Pulshöhe und somit auch zur Energie der γ -Quanten ist, können die einzelnen Energiepeaks eindeutig einem Radionuklid zugeordnet werden. Die Berechnung der Aktivität erfolgt wie bei der LSC-Messung nach Gleichung (16). [10, 16]

5. Bisherige Methoden zur Bestimmung natürlicher Radionuklide

Es gibt bereits einige Methoden zur Bestimmung der Aktivitätskonzentration verschiedener Radionuklide in Trinkwasser, jedoch sind diese Verfahren sehr aufwändig und müssen für fast jedes Radionuklid separat durchgeführt werden. Dies zeigt ein vom Bundesamt für Strahlenschutz (BfS) im Auftrag des Bundesumweltministeriums (BMU) durchgeführte Untersuchung an 582 Trinkwässern aus ganz Deutschland. In den Jahren 2003 bis 2007 wurden die Trinkwässer auf ihre Gesamt- α -Aktivität sowie auf die natürlichen Radionuklide ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{210}Pb , ^{210}Po , ^{222}Rn , ^{234}U , ^{235}U und ^{238}U hin untersucht. Bei erhöhten ^{228}Ra -Aktivitätskonzentrationen wurden zusätzlich die Thoriumisotope ^{228}Th , ^{230}Th und ^{232}Th bestimmt. Die nachstehende Tabelle 6 gibt einen Überblick über die angewandten Verfahren und die notwendigen Probenvolumina. [5]

Tab. 6: Angewandte Bestimmungsmethoden des Bundesamts für Strahlenschutz

Radionuklid/ Element	Bestimmungsmethode	Volumen / L
^{222}Rn	Flüssigszintillationsmessung nach [18]	0,015
Gesamt- α	Phosphatfällung, Flüssigszintillationsmessung nach [19]	0,3
^{226}Ra	Mitfällung an Bariumsulfat, Emanometrie, Messung der α -Strahlung nach [20]	1,0
^{210}Pb ^{210}Po	Spontane Abscheidung auf Nickelplättchen, Low-level-Beta-Messung (^{210}Bi), Alpha-Messung (^{210}Po) nach [21]	4,0
^{228}Ra	Mitfällung an Bariumsulfat und Überführung in das Carbonat, Extraktionschromatographie, Low-level-Beta-Messung (^{228}Ac) nach [22]	10
Uran	Kinetische Phosphoreszenz-Analyse nach [21]	0,02
^{234}U , ^{235}U , ^{238}U	Extraktionschromatographie, Alpha-Spektrometrie nach [23]	0,30
^{228}Th , ^{230}Th , ^{232}Th	Extraktionschromatographie, Alpha-Spektrometrie nach [24]	0,80

Auf die Methoden zur Bestimmung der in dieser Arbeit relevanten Radionuklide ^{210}Pb , ^{210}Po , ^{234}U , ^{238}U , ^{226}Ra und ^{228}Ra soll im Folgenden näher eingegangen werden.

5.1 Bestimmung von ^{226}Ra

^{226}Ra wird über sein Tochternuklid ^{222}Rn bestimmt. Dazu wird Radium zunächst an Bariumsulfat gebunden und aus salzsaurer Lösung gefällt. Dieser Niederschlag wird in ammoniakalischem Ethylendiamin-tetraacetat gelöst und in ein spezielles Gefäß überführt. Mittels Durchblasen von N_2 wird Radon entfernt, die Probe wird also „entemaniiert“. Nach einer entsprechenden Wartezeit hat sich das Tochternuklid ^{222}Rn nachgebildet und kann mittels Stickstoff in eine evakuierte spezielle Szintillationsmesskammer überführt werden, in der die α -Strahlung des ^{222}Rn und seiner kurzlebigen Folgeprodukte gemessen wird. [20]

5.2 Bestimmung von ^{228}Ra

Die Bestimmung des ^{228}Ra erfolgt über sein Tochternuklid ^{228}Ac . Radium wird auch hier wieder durch Mitfällung an Bariumsulfat aus der Wasserprobe angereichert und anschließend in das leichter lösliche Carbonat überführt. Nach einer Wartezeit von mindestens 30 Stunden zum Aufbau des ^{228}Ac erfolgt eine Extraktionschromatographie, um Actinium aus der Lösung abzutrennen, welches anschließend mit Cerfluorid gefällt wird. Die β -Aktivität des ^{228}Ac mit einer Halbwertszeit von 6 Stunden wird in einer Low-Level-Antikoinzidenzmesseinrichtung gemessen. Ein schematischer Überblick der Methode ist in Abbildung 4 gegeben. [22]

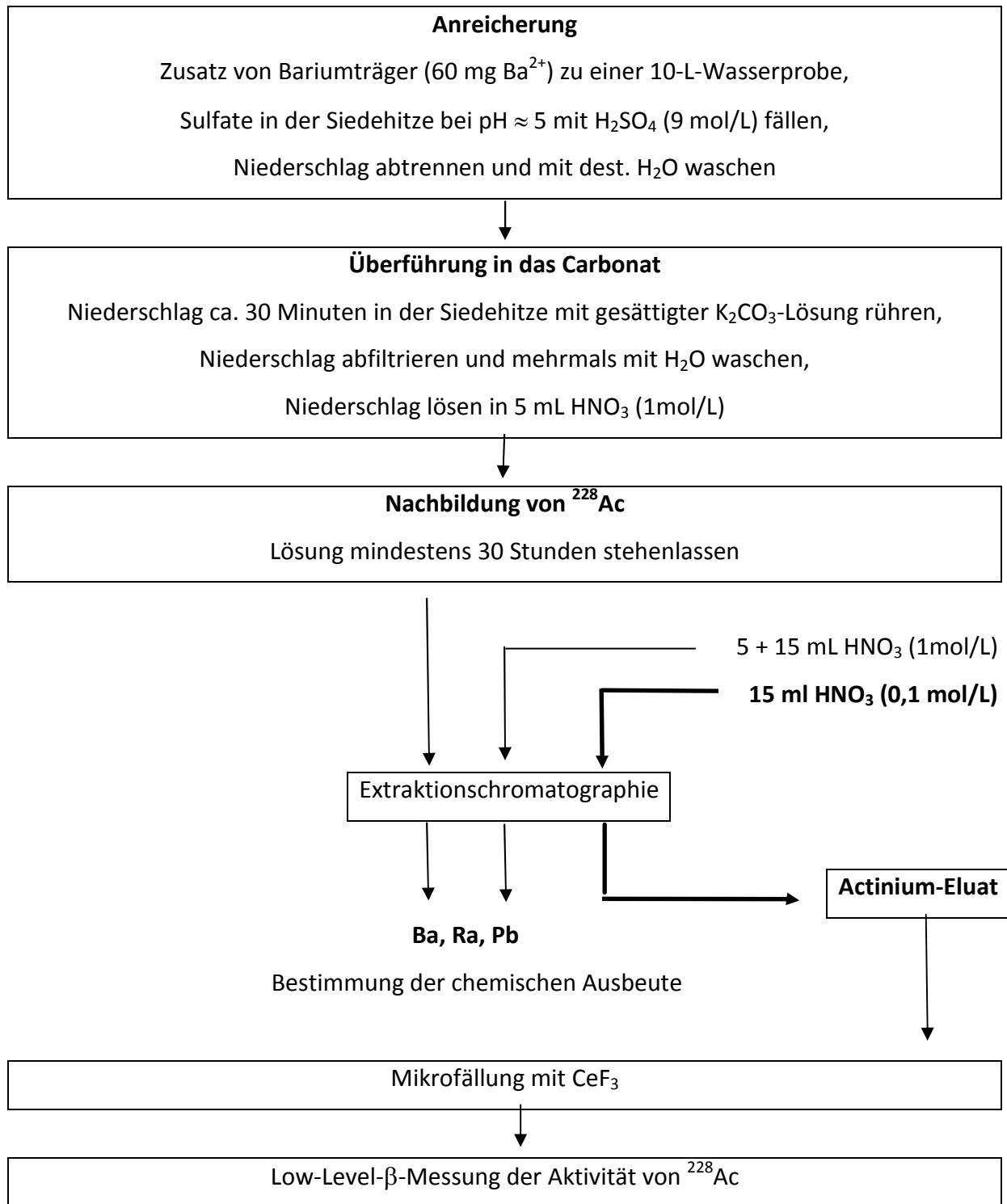


Abb. 4: Schematischer Überblick der Bestimmungsmethode von ²²⁸Ra [22]

5.3 Bestimmung von ^{210}Pb und ^{210}Po

Die Bestimmung des ^{210}Pb und ^{210}Po erfolgt nach einem internen BfS-Bericht [21]. Da dieser nicht öffentlich zugänglich ist, wird im Folgenden die Messanleitung der Leitstelle für Trink- und Grundwasser des BMU beschrieben, die auf dem gleichen Prinzip beruht (siehe Abbildung 5).

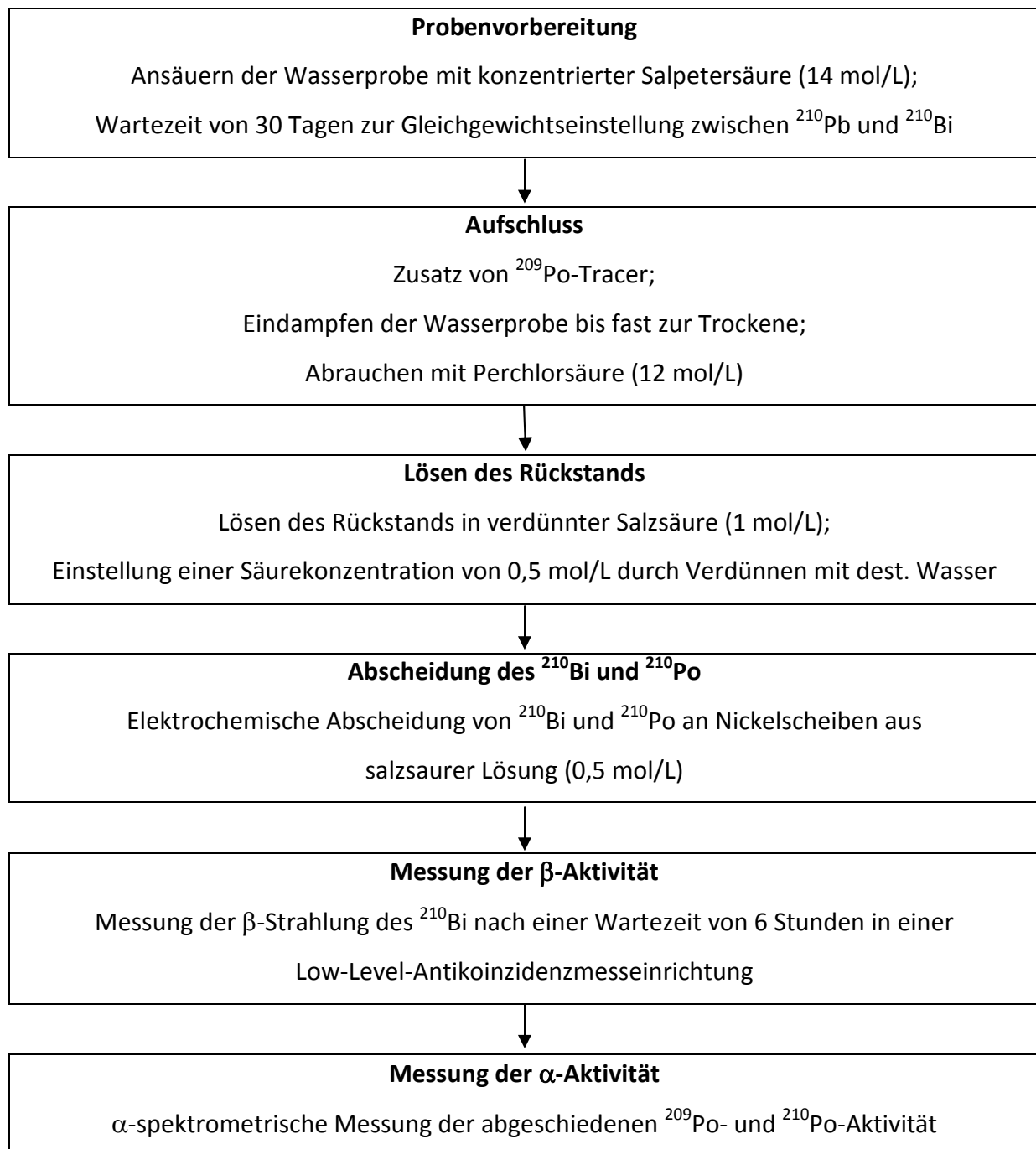


Abb. 5: Schematischer Überblick der Bestimmungsmethode von ^{210}Pb und ^{210}Po [25]

Die Aktivitätskonzentration von ^{210}Pb wird über dessen kurzlebiges Tochternuklid ^{210}Bi bestimmt. Dazu muss die Probe nach dem Ansäuern zunächst 30 Tage zur Einstellung des radioaktiven Gleichgewichts gelagert werden. Nach dem Eindampfen und Lösen des Rückstands in verdünnter Salzsäure werden ^{210}Bi und ^{210}Po in elementarer Form elektrochemisch auf Nickelscheiben abgeschieden. [25]

5.4 Bestimmung der Uranisotope ^{234}U , ^{235}U und ^{238}U

Uran wird mittels Anionenaustauschchromatographie von Begleitelementen wie zum Beispiel Plutonium, Thorium und Eisen abgetrennt und anschließend als Hydroxid auf einem Edelstahlplättchen elektrolytisch abgeschieden. Die Bestimmung der Aktivität erfolgt durch α -spektrometrische Messung des Dünnschichtpräparates. Das Prinzip der Methode ist in Abbildung 6 schematisch dargestellt. [23]

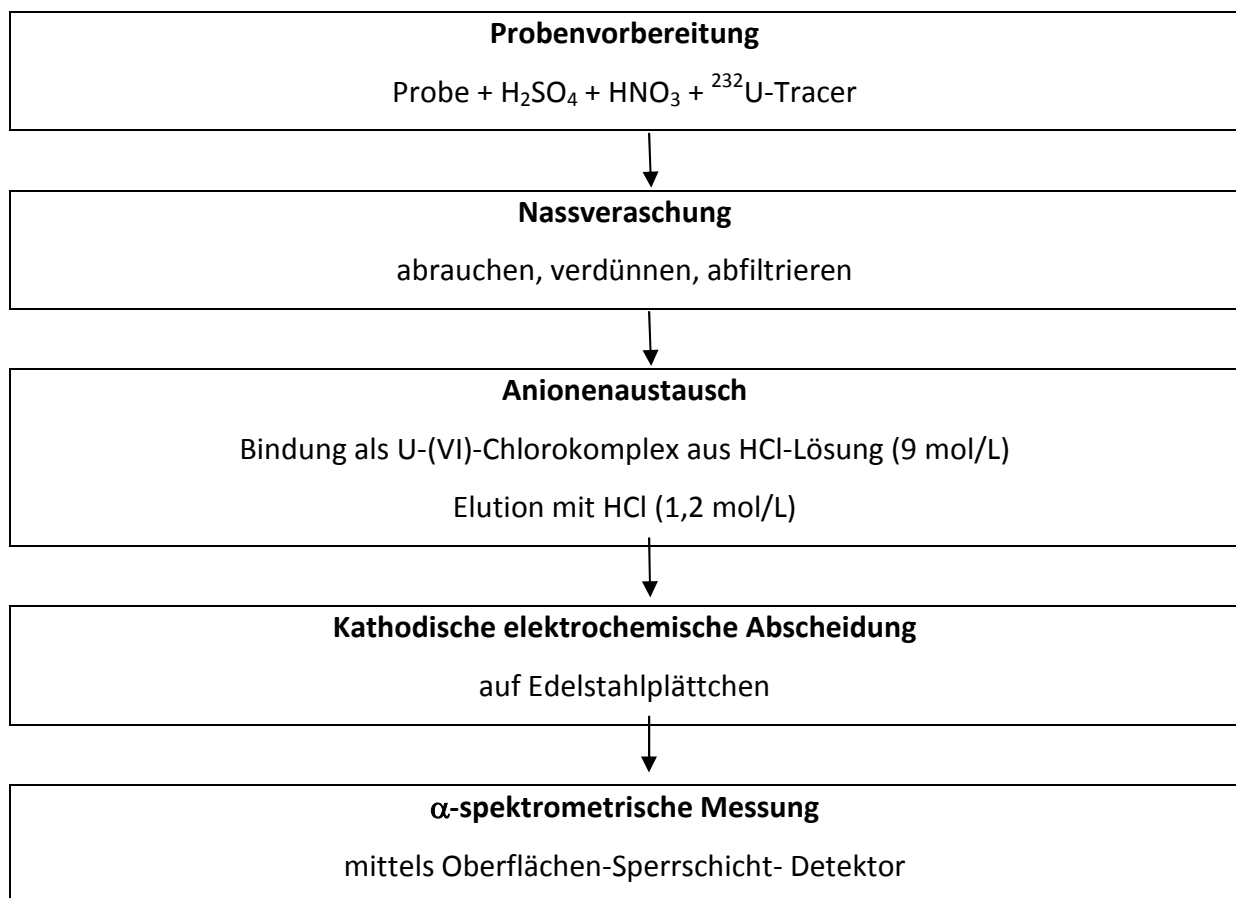


Abb. 6: Schematischer Überblick der Bestimmungsmethode der Uranisotope [23]

Es lässt sich deutlich erkennen, dass die bisher verwendeten Methoden sehr zeitaufwendig und arbeitsintensiv sind, da für jedes Nuklid ein komplett anderer Analysengang erforderlich ist. Auch sind zum Teil recht lange Wartezeiten zur Einstellung des radioaktiven Gleichgewichts nötig. Durch die kombinierte Abtrennung aller relevanten Analyten aus einer einzigen Trinkwasserprobe mit Hilfe einer geeigneten Säulenchromatographie kann die Trinkwasseranalytik hinsichtlich Effizienz und Kosten deutlich verbessert werden.

Daher beschäftigt sich diese Arbeit mit der Entwicklung und Validierung einer Schnellmethode zur Untersuchung von natürlichen Radionukliden in Trinkwasser.

6. Analysenmethode zur kombinierten Bestimmung

6.1 Bisheriger Stand

In der Masterarbeit [26] wurde ausgehend von einer bereits für verschiedene Matrices, wie zum Beispiel Milch, Getreide und Knochenasche, erprobten chromatographischen Analysenmethode eine Säulenchromatographie für die Matrix Trinkwasser entwickelt.

Es wurde eine Chromatographiesäule mit einem Innendurchmesser von 4 cm und einer Länge von 28 cm verwendet, die mit 151,6 g des Kationenaustauschers Dowex® 50 WX8 befüllt wurde. Die ermittelten Elutionsbereiche für Uran, Blei, Polonium, Bismuth, Kalium, Actinium, Thorium und Radium in der Matrix Trinkwasser sind in nachfolgender Abbildung 7 dargestellt.

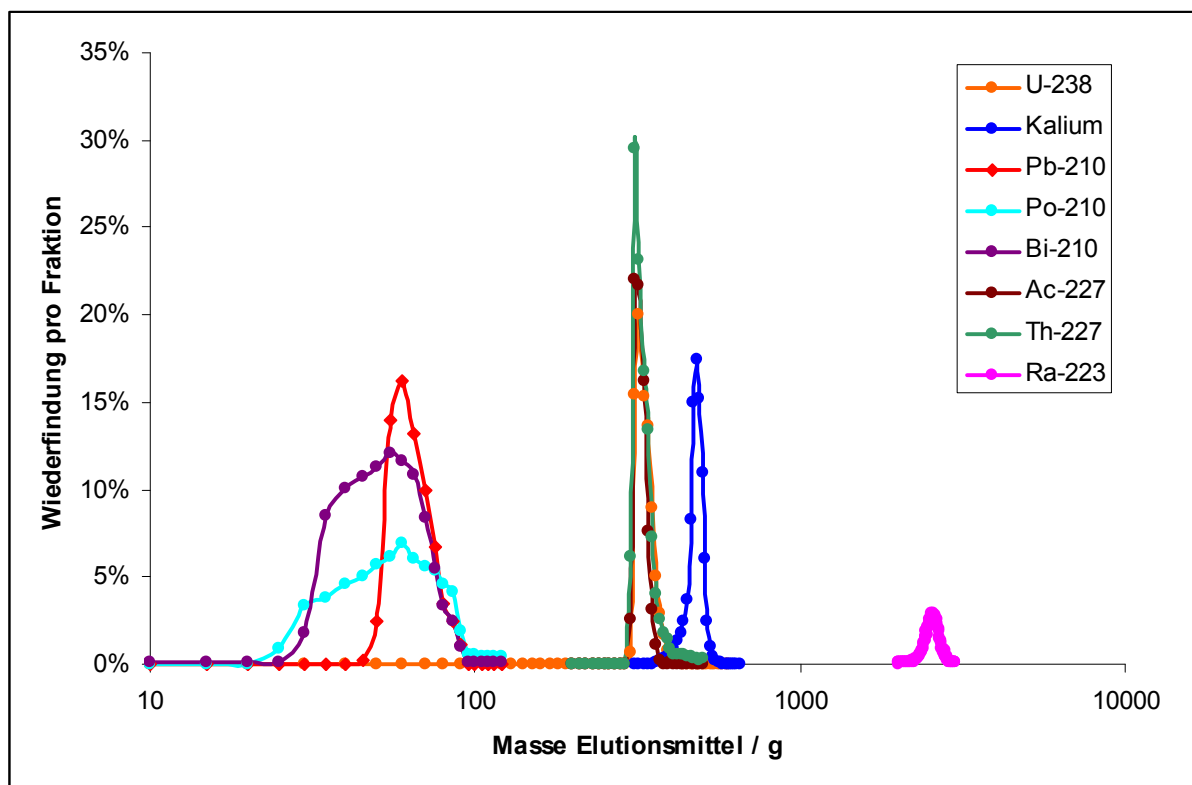


Abb. 7: Chromatogramm der Elutionsbereiche verschiedener Analyten in Trinkwasser [26]

Es lässt sich deutlich erkennen, dass die Elutionsbereiche der relevanten Analyten Blei/Polonium, Uran und Radium deutlich voneinander getrennt sind. Allerdings liegen die Elutionsbereiche weit auseinander, vor allem Radium eluiert erst sehr spät von der Säule, so dass allein die Chromatographie insgesamt knapp 8 Stunden in Anspruch nimmt. Durch Verwendung einer kleineren Chromatographiesäule kann die Methode in Hinblick auf die entstehenden Kosten optimiert werden, indem die Dauer der Chromatographie verringert

und das Volumen des Elutionsmittels reduziert wird. Auch ist eine Verbesserung der Nachweisgrenzen möglich, da das Volumen der Elutionsbereiche bei der Berechnung mit eingeht (siehe Gleichung (19) und (21)).

6.2 Optimierung der Methode

In dieser Arbeit kam eine deutlich kleinere Säule mit einem Innendurchmesser von 2 cm zum Einsatz (siehe Abbildung 8). Sie wurde mit lediglich 20 g des Kationenaustauschers Dowex® 50 WX8 befüllt. Das Austauscherharz wurde solange mit 6 M HCl gespült, bis das Eluat farblos erschien.

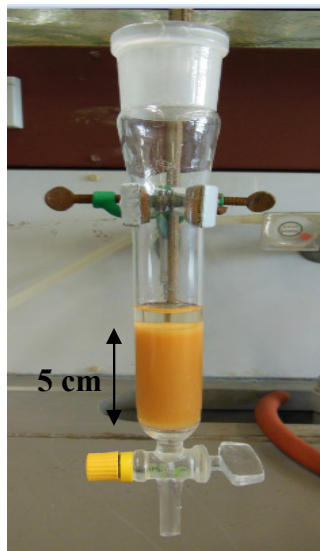


Abb. 8: Chromatographiesäule (Innendurchmesser: 2 cm, Füllhöhe: 5 cm)

Um zu prüfen, ob die chromatographische Abtrennung mittels dieser verkleinerten Säule ausreichend ist, wurden die Elutionsbereiche für Blei, Polonium, Uran, Kalium und Radium neu bestimmt. Dazu wurde 1 Liter Regensburger Trinkwasser mit einem entsprechenden radioaktiven Tracer bzw. stabilen Träger versetzt, mit 1 mL konz. HNO_3 angesäuert und auf einem Sandbad zur Trockene eingedampft. Da zum Erreichen der geforderten Nachweisgrenzen bei der Bestimmung der Radium-Aktivitätskonzentration mindestens 4 Liter Trinkwasser benötigt werden, wurden durch Zugabe von CaCO_3 4-L-Wasserproben simuliert. Um den Einfluss des Calciumgehalts auf die Elutionsbereiche zu untersuchen, wurde der Härtegrad der Wasserprobe in den Vorversuchen variiert.

Nach dem Eindampfen wurde der Rückstand unter leichtem Erwärmen in möglichst wenig 6 M HCl / 1,5 M Milchsäure ($v/v = 1:1$) gelöst und anschließend filtriert, um etwaige unlösliche

Bestandteile zu entfernen. Nachdem die Chromatographiesäule mit 35 mL 1,5 M Milchsäure konditioniert wurde, konnte die gelöste Probe aufgetragen und mit einer Fließgeschwindigkeit von $(2,5 \pm 0,2)$ g /min, welche mit Hilfe eines Schlauchquetschrades und einer Oberschalenwaage überprüft wurde, eluiert werden. Sobald die Lösung vollständig in das Austauschermaterial eingezogen war, konnte die fraktionierte Elution mit 1,5 M Ammoniumlactat-Lösung begonnen werden.

6.2.1 Bestimmung der Elutionsbereiche

6.2.1.1 Elutionsbereich von Blei

Zur Bestimmung des Elutionsbereichs von Blei wurden der Wasserprobe vor dem Eindampfen 200 µL einer $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung ($c = 1,5$ mg Pb / mL) zugesetzt. Die Probe wurde wie unter Punkt 6.2 beschrieben vorbereitet und auf die Säule aufgetragen. Nachdem die Lösung vollständig in das Austauscherharz eingezogen war, wurden sechs Fraktionen à 5,0 g mit 1,5 M Ammoniumlactat eluiert. Diese wurden anschließend mit bidest. H_2O auf 10,0 g aufgefüllt und die Pb^{2+} -Konzentration mittels Atomabsorptionsspektrometrie bestimmt. Da bereits bekannt ist, dass Blei sehr früh eluiert, wurde auch der Bleigehalt im Vorlauf bestimmt.

Für die Kalibrierung wurden Bleinitrat-Lösungen mit folgenden Konzentrationen verwendet:

Tab. 7: Bleikonzentrationen $c(\text{Pb}^{2+})$ in mg/L der Kalibrierlösungen für die Bestimmung der Bleigehalte der einzelnen Fraktionen mittels F-AAS

Kalibrierlösung	$c(\text{Pb}^{2+})$ / mg/L
Kal 0	0
Kal 1	$3,50 \pm 0,01$
Kal 2	$7,00 \pm 0,01$
Kal 3	$14,00 \pm 0,01$
Kal 4	$21,00 \pm 0,01$
Kal 5	$28,00 \pm 0,01$

Wie bereits vermutet, konnte auch schon im Vorlauf Pb^{2+} nachgewiesen werden, jedoch mit knapp 40 % des Gesamt-Bleigehalts deutlich mehr als erwartet. Um Ausbeutenverluste zu vermeiden, wurden daher bei allen folgenden Elutionen die Fraktionen von Anfang an gesammelt und nicht erst nach dem Einziehen der Lösung. Es wurden 10 Fraktionen à 5,0 g eluiert, mit bidest. H_2O auf 10,0 g aufgefüllt und anschließend mittels AAS der Bleigehalt in

den einzelnen Fraktionen bestimmt. Das folgende Chromatogramm zeigt den ermittelten Blei-Elutionsbereich für unterschiedliche Ca^{2+} -Konzentrationen der Wasserproben.

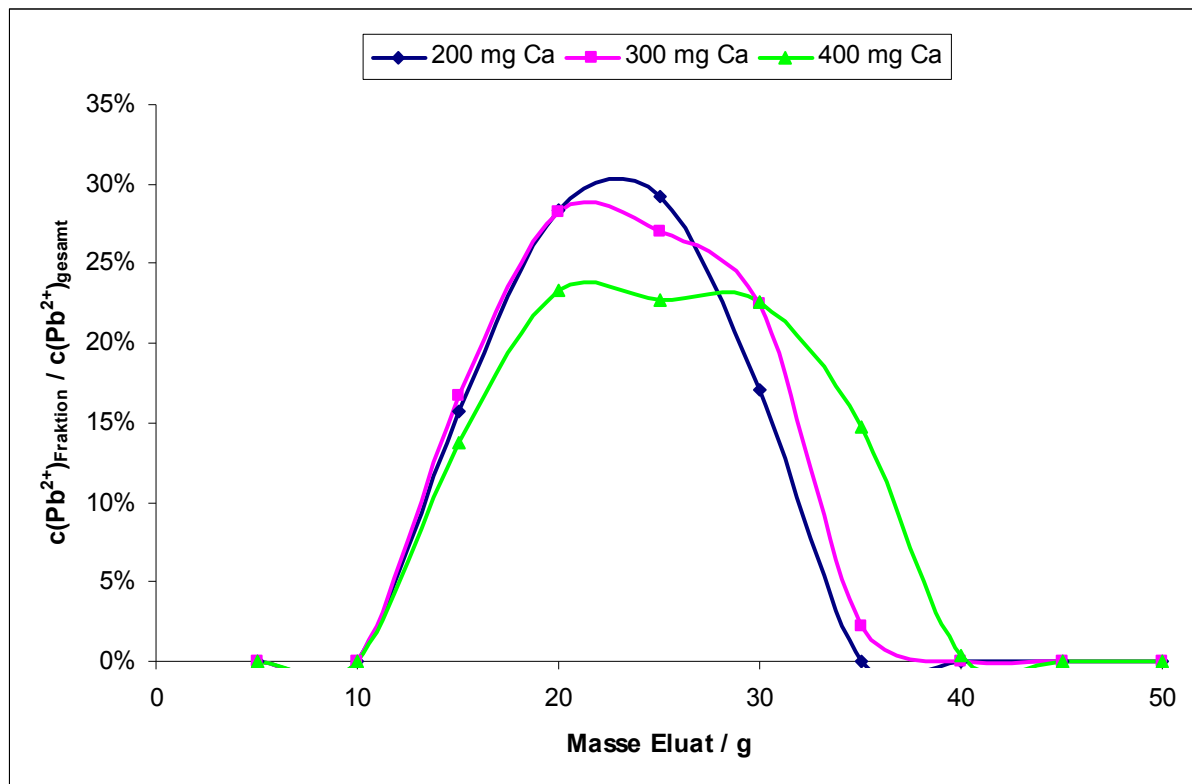


Abb. 9: Chromatogramme der Bleielution mit 200, 300 und 400 mg Calcium in der Wasserprobe

6.2.1.2 Elutionsbereich von ^{210}Po

Der Elutionsbereich von ^{210}Po wurde mit Hilfe einer ^{210}Pb -Lösung bestimmt, in der sich ^{210}Pb mit all seinen Tochternukliden, darunter ^{210}Po und ^{210}Bi , im radioaktiven Gleichgewicht befindet. Zu einer Trinkwasserprobe wurden 100 μL (entspricht 2,4 Bq) dieser Lösung gegeben und die Probe wie in Punkt 6.2 beschrieben vorbereitet. Da bereits bekannt ist, dass Blei und Polonium annähernd zeitgleich eluieren [26], konnte der mögliche Elutionsbereich durch die Vorversuche mit stabilem Blei bereits eingeschränkt werden. Es wurden 12 Fraktionen à 5,0 g gesammelt und anschließend mit bidest. H_2O auf 10,0 g aufgefüllt. Die Messung erfolgte nach Zugabe von 10 mL QSA und einer zweistündigen Kühlzeit am Quantulus 1220. Nachfolgend ist exemplarisch das Chromatogramm für einen Calciumgehalt von 400 mg dargestellt.

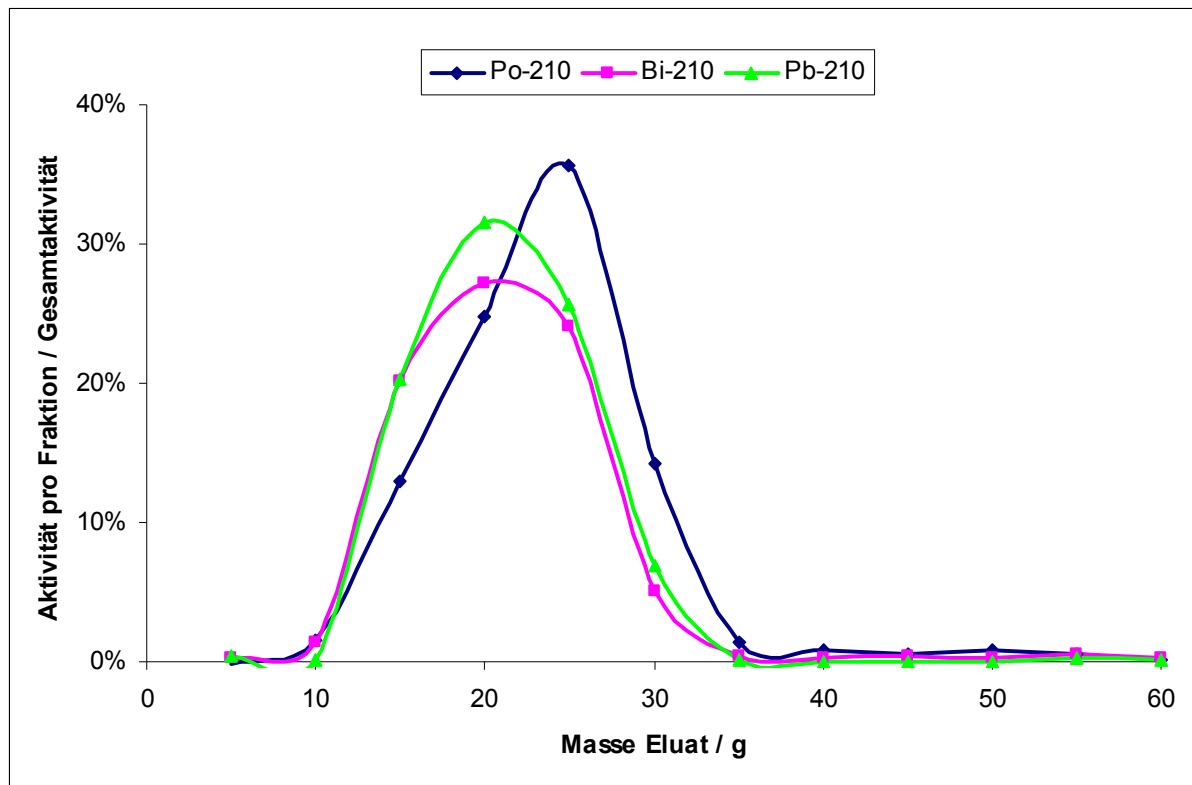


Abb. 10: Elution mit ^{210}Pb -Tracer und 400 mg Calcium in der Wasserprobe

6.2.1.3 Elutionsbereich von Uran

Zur Bestimmung des Uran-Elutionsbereichs wurde eine Uranylнитrat-Lösung, hergestellt durch Lösen von 195,5 mg $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in bidest. Wasser, verwendet. Diese hat eine spezifische Aktivität von ca. 115 Bq/mL. Die Trinkwasserprobe wurde mit 250 μL dieser Uranylнитrat-Lösung (ca. 28,5 Bq ^{238}U) versetzt und wie in Punkt 6.2 beschrieben vorbereitet. Nach dem Auftragen der Lösung wurde direkt mit der fraktionierten Elution begonnen. Es wurden 15 Fraktionen à 10,0 g gesammelt und diese anschließend mit 10 mL des Szintillationscocktails Quicksafe A (QSA) vermischt. Nach einer zweistündigen Kühlzeit wurden die Fraktionen am Quantulus 1220 gemessen und die erhaltene Zählrate $R(\text{Uran})_{\text{Fraktion}}$ durch die Zählrate $R(\text{Uran})_{\text{gesamt}}$ einer 100 %-Probe dividiert, um die Wiederfindung in den einzelnen Fraktionen zu bestimmen. In Abbildung 11 ist das erhaltene Chromatogramm dargestellt.

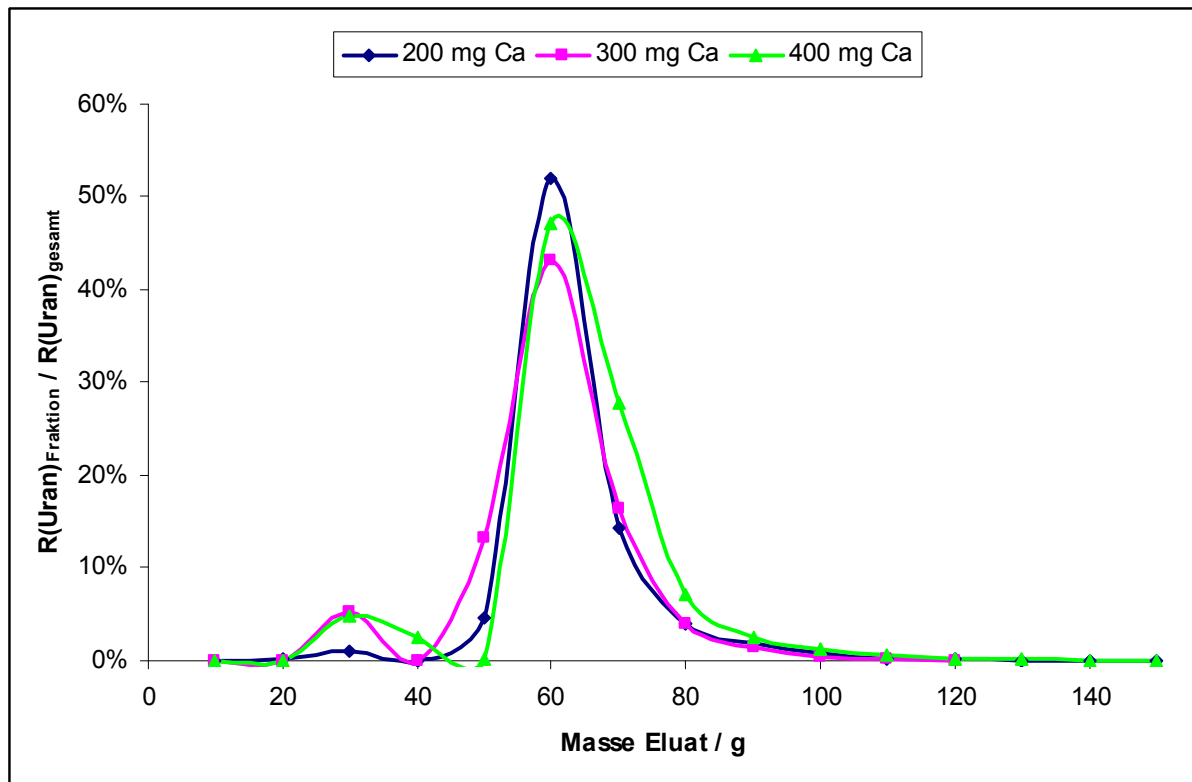


Abb. 11: Elutionen mit Uranyl Nitrat und 200, 300 und 400 mg Ca in der Wasserprobe

Es fällt auf, dass es für Uran scheinbar zwei Elutionsbereiche gibt, einen bereits bei 30 g mit einem kleinen Anteil an Uran von ca. 5 % und einen zweiten zwischen 50 und 100 g, welcher den Hauptanteil ausmacht. Der erste Bereich überschneidet sich allerdings mit dem Elutionsbereich von Blei und Polonium, wodurch die Zählrate von ^{210}Po durch den α -Peak der Uranisotope bei der LSC-Messung erhöht werden würde. Auf die Lösung dieses Problems wird in Punkt 6.2.2 näher eingegangen.

6.2.1.4 Elutionsbereich von Kalium

^{40}K ist ein β -Strahler mit einer intensiven γ -Linie bei 1460,8 keV [27] und ist zu 0,012 % in natürlichem Kalium enthalten [28]. Dadurch erzeugt es im γ -Spektrum ein Comptonkontinuum, welches die Nachweisgrenze der energetisch niedrigeren ^{226}Ra - und ^{228}Ra -Isotope deutlich verschlechtert. Daher ist es wichtig, dass der Kaliumelutionsbereich vollständig von dem des Radiums getrennt ist. Um dies zu prüfen, wurde die Wasserprobe mit 5 mg Kalium in Form einer Kaliumsulfatlösung ($c = 0,5 \text{ mg/mL}$) geträgert. Es wurden 30 Fraktionen à 5,0 g gesammelt, mit bidest. H_2O auf 10,0 g aufgefüllt und anschließend mittels ICP-OES der Kaliumgehalt in den einzelnen Fraktionen bestimmt. Da in Trinkwasser bereits

ein nicht unerheblicher Anteil an Kalium enthalten ist, wurde außerdem ein Blindwert ohne Zugabe von Kaliumträger analysiert, um die chemische Ausbeute bestimmen zu können. Die Kalibrierung erfolgte durch Verdünnen einer Kaliumstammlösung, hergestellt aus Kaliumsulfat und 1,5 M Ammoniumlactat als Lösungsmittel. Tabelle 8 gibt einen Überblick über die verwendeten Konzentrationen.

Tab. 8: Kaliumkonzentrationen $c(K^+)$ in mg/L der Kalibrierlösungen für die Bestimmung der Kaliumgehalte in den einzelnen Fraktionen mittels ICP-OES

Kalibrierlösung	$c(K^+) / \text{mg/L}$
Kal 1	0
Kal 2	$0,28 \pm 0,01$
Kal 3	$0,56 \pm 0,01$
Kal 4	$2,81 \pm 0,01$
Kal 5	$28,10 \pm 0,01$
Kal 6	$140,45 \pm 0,01$
Kal 7	$280,91 \pm 0,01$

Abbildung 13 zeigt die Chromatogramme einer geträgerten sowie einer Blindwertwasserprobe mit einem Calciumgehalt von 400 mg.

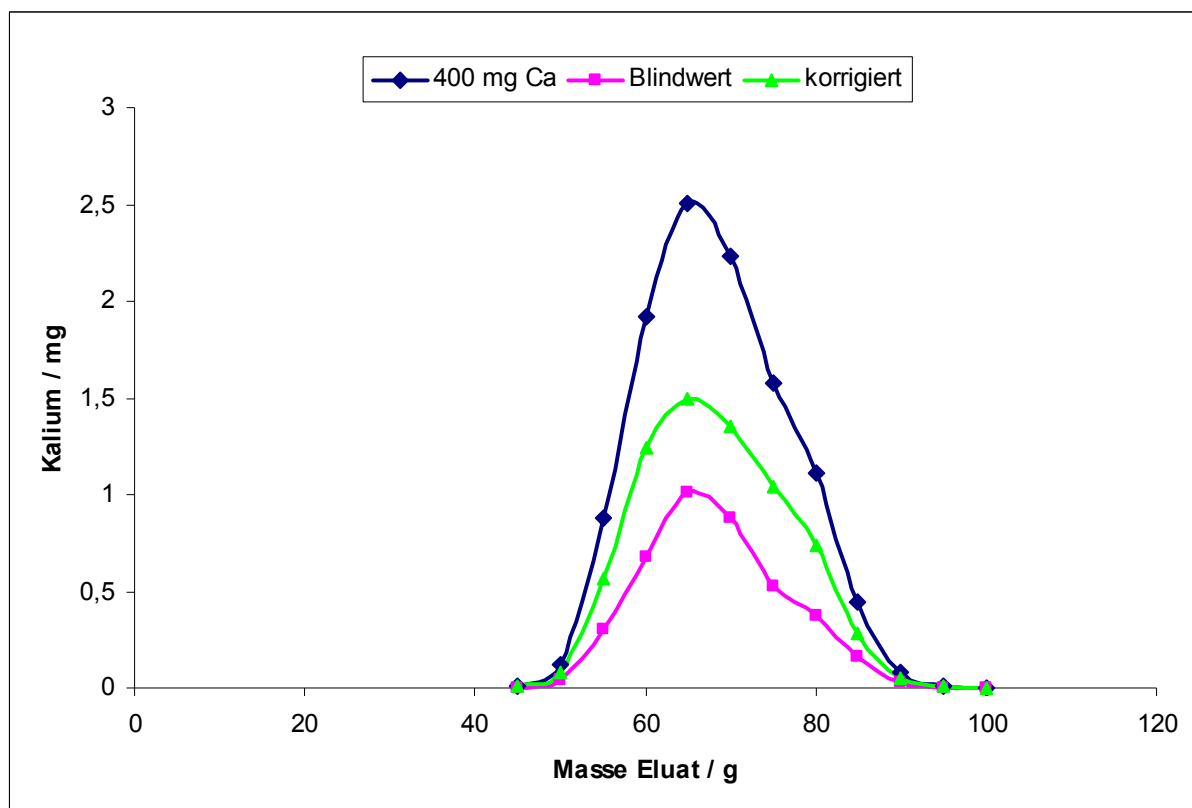


Abb. 12: Elution einer mit Kalium geträgerten und einer Blindwertwasserprobe mit einem Calciumgehalt von 400 mg

Auch bei Kalium konnte keine Abhängigkeit des Elutionsbereichs vom Calciumgehalt festgestellt werden.

6.2.1.5 Elutionsbereich von Radium

Der Elutionsbereich von Radium wurde mit einer ^{227}Ac -Lösung bestimmt, in der ^{227}Ac , ^{227}Th und ^{223}Ra im radioaktiven Gleichgewicht vorliegen. Zugleich konnte somit auch der Elutionsbereich von Actinium und Thorium bestimmt werden. Die Wasserprobe wurde wie in Punkt 6.2 beschrieben vorbereitet und auf die Säule aufgetragen. Zunächst wurden 55 Fraktionen à 10,0 g mit NH_4Lac eluiert und mit 10 mL QSA vermischt. Die Messung erfolgte am Quantulus 1220. Nachfolgende Abbildung 13 zeigt exemplarisch das erhaltene Chromatogramm bei einem Ca^{2+} -Gehalt von 400 mg.

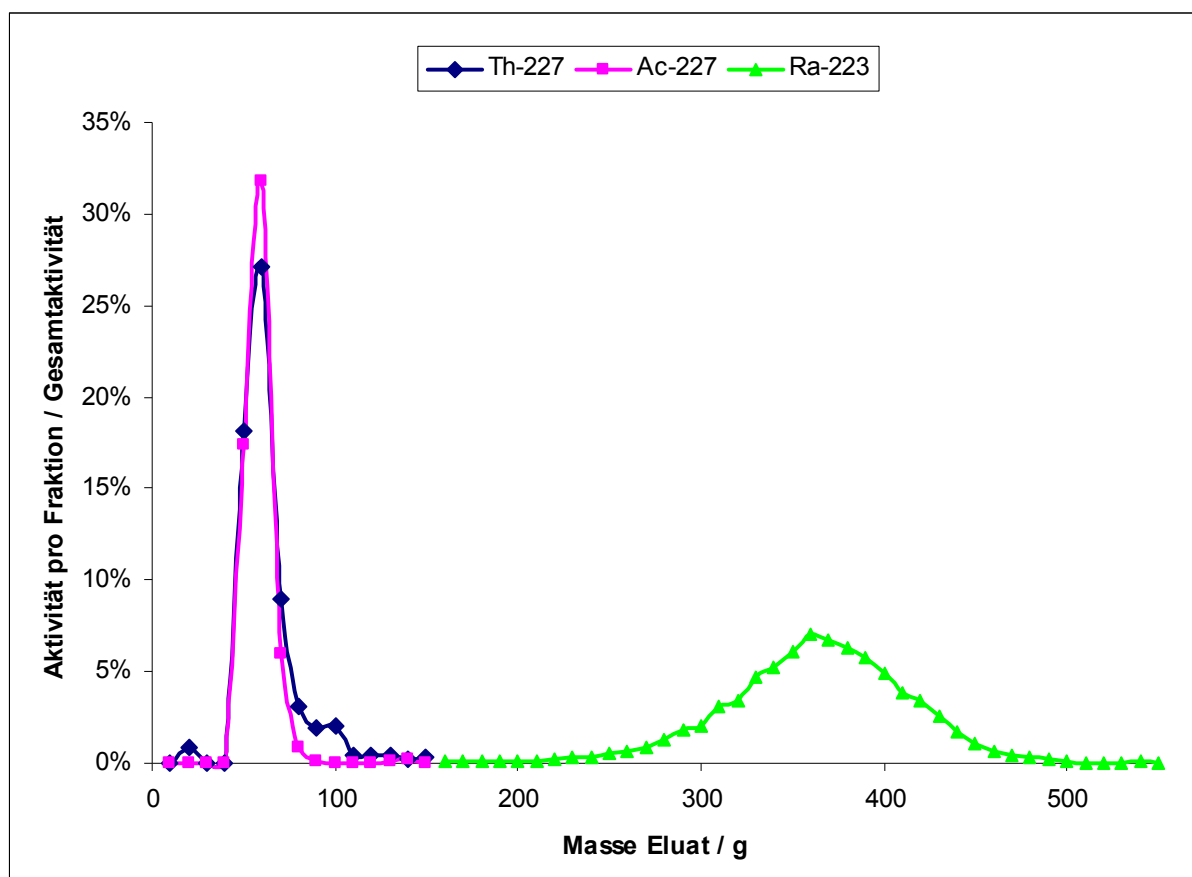


Abb. 13: Elutionskurven von ^{227}Ac , ^{227}Th und ^{223}Ra bei einem Calciumgehalt von 400 mg in der Wasserprobe und 1,5 M Ammoniumlactat als Elutionsmittel

Nachdem ersichtlich wurde, dass nach einer Masse des Eluats von 120 g alle Störnuklide von Radium abgetrennt waren, wurde versucht, Radium mittels 6 M HCl und einer

Fließgeschwindigkeit von $(4,5 \pm 0,2)$ g/min von der Säule zu waschen. Dies hat nicht nur den Vorteil, dass sich der Elutionsbereich von 220 – 490 g auf 180 – 320 g nach vorn verschiebt, sondern ist mit einer Masse von 130 g anstatt 280 g auch deutlich geringer (siehe Abbildung 13). Dies spart nicht nur während der Chromatographie Zeit, sondern auch nachher beim Eindampfen der Radiumfraktion, um sie in radondichte Fläschchen füllen zu können (siehe Punkt 8.1.3).

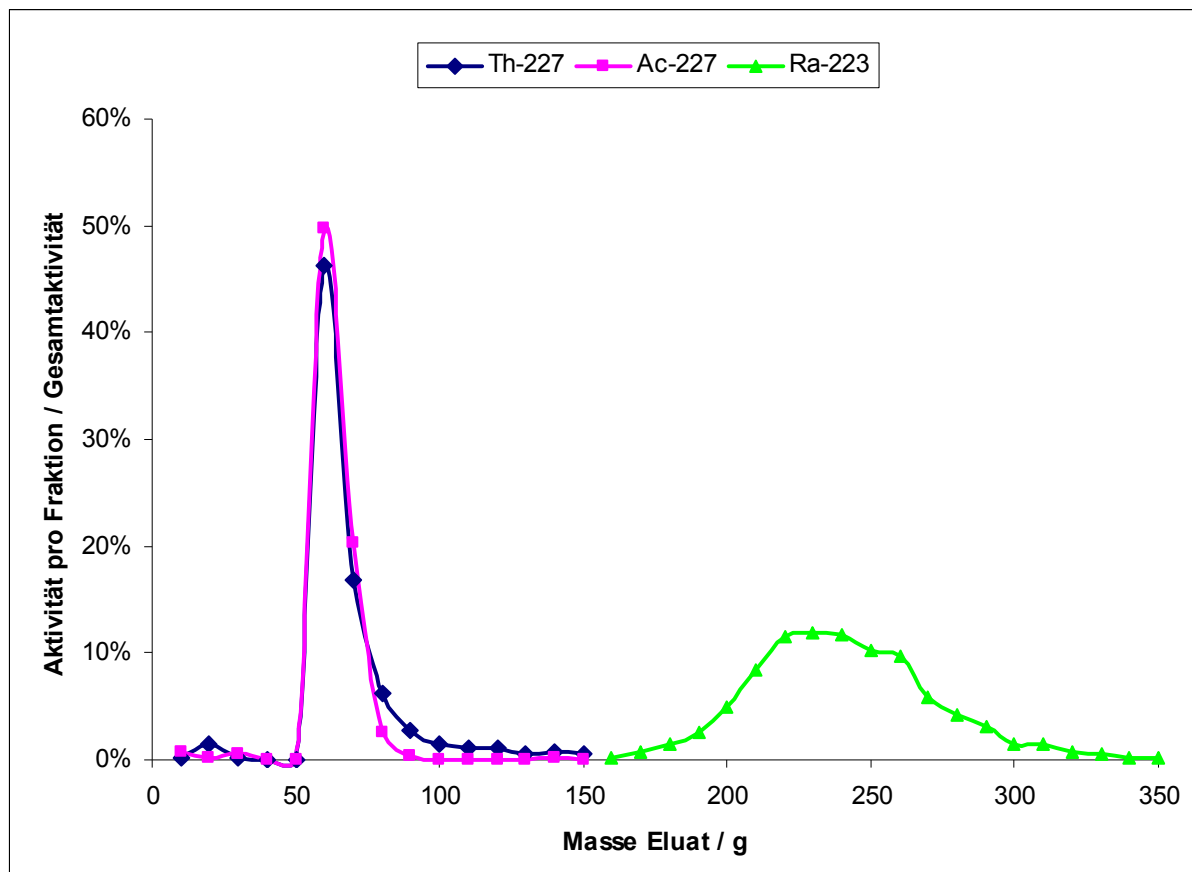


Abb. 14: Elutionskurven von ^{227}Ac , ^{227}Th und ^{223}Ra bei einem Calciumgehalt von 400 mg in der Wasserprobe und den Elutionsmitteln 1,5 M Ammoniumlactat (bis 150 g) und 6 M HCl (ab 150 g)

6.2.2 Optimierung des Verhältnisses von 6 M Salzsäure zu 1,5 M Milchsäure

Bei der Ermittlung des Uranelutionsbereichs fiel auf, dass bereits in der 3. Fraktion vermutlich etwas Uran enthalten ist. Da die Messung mittels LSC nicht nuklidspezifisch genug ist, wurde die 3. Fraktion auf einem Reinstgermanium-Detektor γ -spektrometriert, um festzustellen, ob es sich bei dem Peak im LSC-Spektrum tatsächlich um Uran oder womöglich

um ein Zerfallsprodukt bzw. eine Verunreinigung handelt. Die folgende Abbildung 15 zeigt das nulleffektsbereinigte Spektrum.

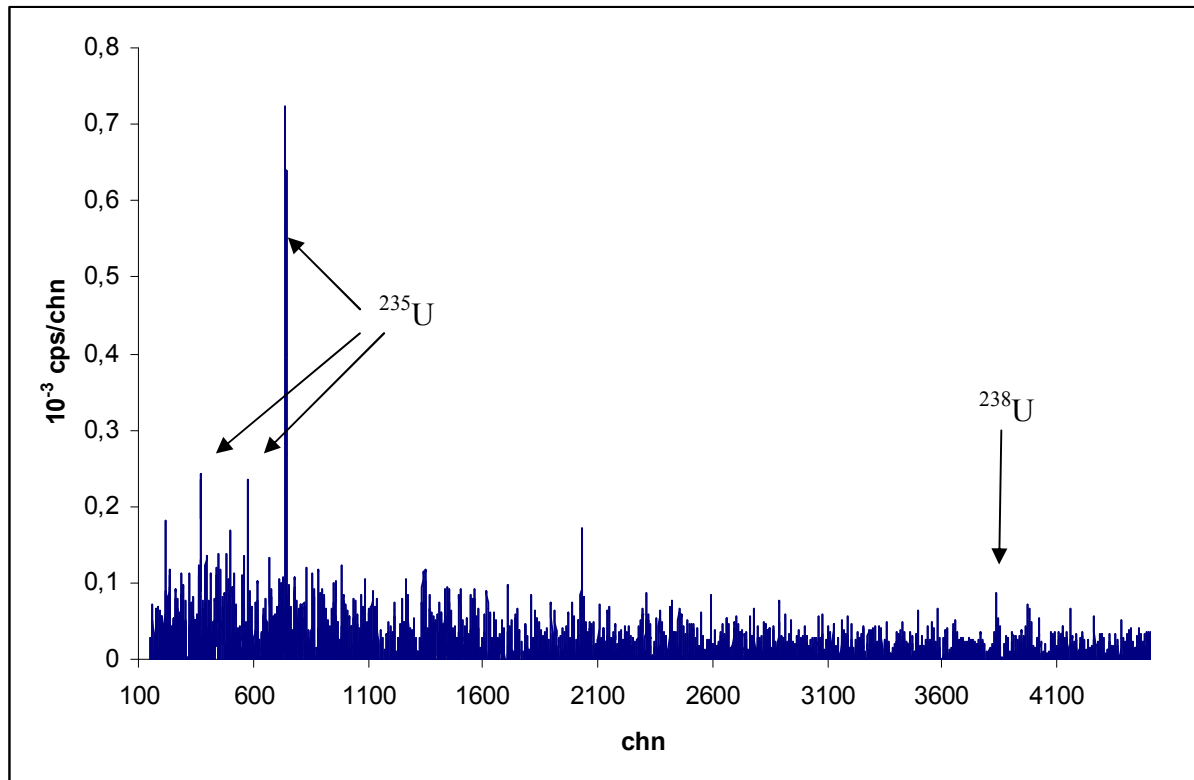


Abb. 15: Nulleffektkorrigiertes γ -Spektrum der 3. Fraktion von TW 28 zur Überprüfung von Uran

Es sind deutliche Linien bei ca. 143, 163 und 185 keV zu erkennen, welche auf ein Vorhandensein von ^{235}U hinweisen. Auch bei ca. 1001 keV ist eine Linie vom ^{238}U zu erkennen. Somit ist sichergestellt, dass es sich bei dem Signal im LSC-Spektrum der 3. Fraktion tatsächlich um Uran, vorwiegend ^{235}U , handelt.

Eine mögliche Ursache für das Entstehen zweier Elutionsbereiche könnten verschiedene Wertigkeiten des Elements sein. Uran kommt in der Natur üblicherweise als Uranyl-Ion UO_2^{2+} in der Oxidationsstufe +6 vor. Es sind jedoch auch Verbindungen mit der Wertigkeit +4 bekannt. Um sicher zu stellen, dass alle Uranionen in ihrer höchstmöglichen Oxidationsstufe vorliegen, wurde der Rückstand mit Wasserstoffperoxid H_2O_2 behandelt. Doch dieser Vorgang änderte nichts an den erhaltenen Chromatogrammen.

Da Ionen bekanntlich mit Hilfe von 6 M HCl deutlich schneller eluieren (siehe Radium), wurde als nächstes versucht, den Rückstand lediglich in Milchsäure und einigen Tropfen HCl zu lösen anstatt in einem 1:1-Gemisch dieser beiden Chemikalien. Jedoch war die Löslichkeit

des Rückstands in dieser Mischung deutlich schlechter, was eine geringere Wiederfindung vermuten ließ. Die nachfolgende Abbildung 16 zeigt das erhaltene Chromatogramm.

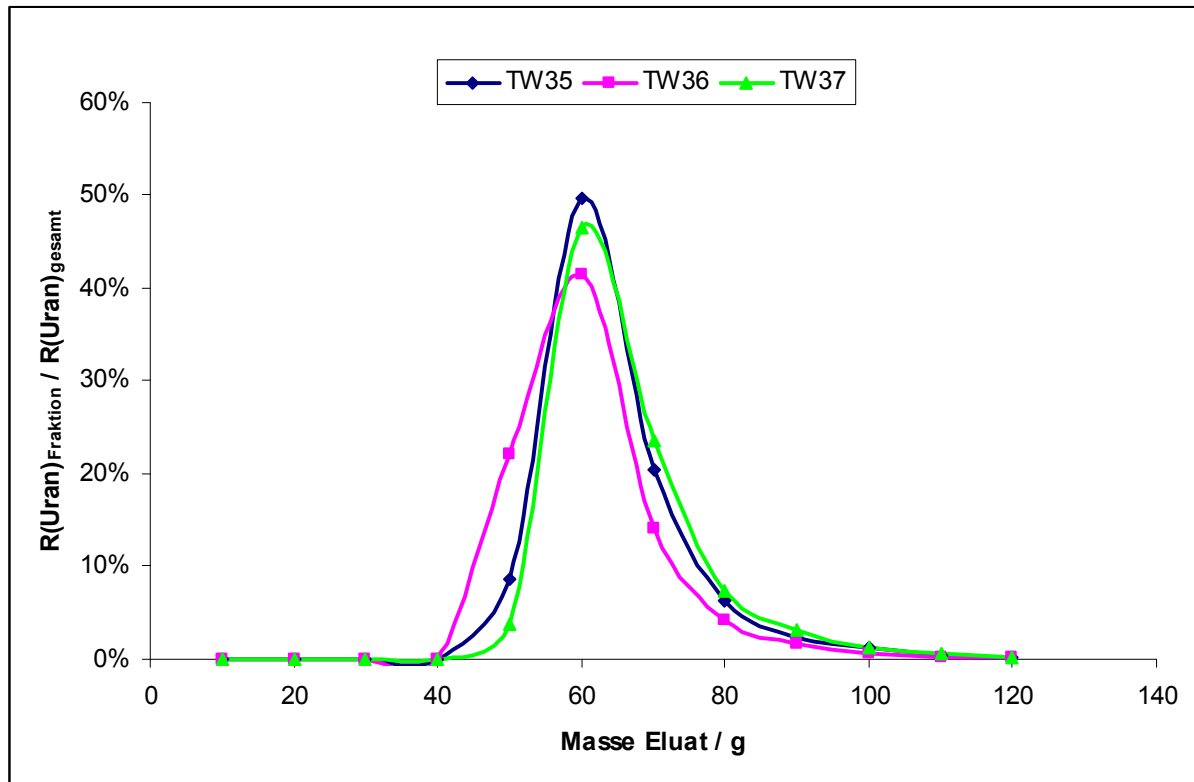


Abb. 16: Elutionskurven von Uranyl nitrat bei einem Calciumgehalt von 500 mg in der Wasserprobe

Es lässt sich deutlich erkennen, dass der erste Elutionsbereich bei 30 g verschwunden ist. Auch ist die mittlere Wiederfindung mit $(87 \pm 2) \%$ wesentlich besser als erwartet. Analog dazu mussten die Elutionskurven der anderen Elemente neu bestimmt werden. Jedoch bereits beim Elutionsbereich von Blei und Polonium trat ein neues Problem auf, wie Abbildung 17 zeigt.

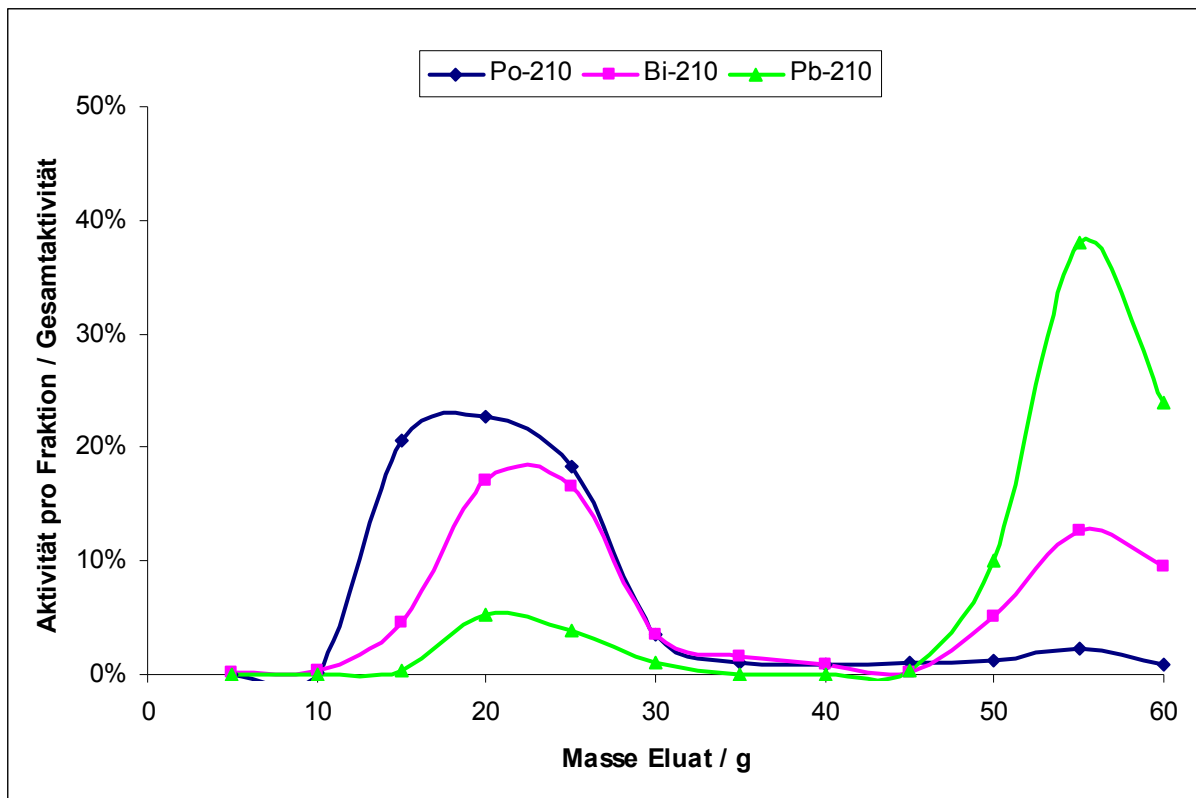


Abb. 17: Elutionskurven von ^{210}Pb , ^{210}Bi und ^{210}Po bei einem Calciumgehalt von 500 mg in der Wasserprobe

Genau wie beim Uran zuvor sind jetzt hier zwei Elutionsbereiche zu erkennen, wobei sich der spätere mit dem des Urans überlagert. Nun gilt es, ein optimales Verhältnis von 6 M Salzsäure zu 1,5 M Milchsäure zu finden, mit dem sich die Elutionsbereiche so wenig wie möglich überschneiden. Dazu wurden die Verhältnisse 1:3, 1:2, 1:1,5 und 1:1 (6 M HCl : 1,5 M Milchsäure) getestet und die Dekontaminationsfaktoren bestimmt. Der Dekontaminationsfaktor $\Delta_{X,Y}$ gibt die Selektivität einer Methode an, also in wie weit eine in der Matrix enthaltene Komponente Y (entspricht Analyt) in Gegenwart anderer störender Komponenten X nachweisbar ist. Er ist folgendermaßen definiert:

$$\Delta_{X,Y} = \frac{A_X(\text{gesamt})}{A_X(Y)} \quad (17)$$

mit

$A_X(\text{gesamt})$: Aktivität des Störnuklids X im gesamten Volumen vor der Abtrennung in Bq

$A_X(Y)$: Aktivität des Störnuklids X im Analytvolumen nach der Abtrennung in Bq

Je höher der Dekontaminationsfaktor, desto besser kann die Störkomponente X abgetrennt werden. So bedeutet zum Beispiel ein Dekontaminationsfaktor von 2, dass die Hälfte der

ursprünglich vorhandenen Störkomponente durch die Säulenchromatographie abgetrennt werden konnte.

Tab. 9: Dekontaminationsfaktoren für Blei, Polonium und Bismuth im Urelutionsbereich ($\Delta_{\text{Pb,U}}$, $\Delta_{\text{Po,U}}$ und $\Delta_{\text{Bi,U}}$) sowie für Uran im Blei-/Polonium-Elutionsbereich ($\Delta_{\text{U,Pb/Po/Bi}}$)

HCl : Milchsäure	$\Delta_{\text{Pb,U}}$	$\Delta_{\text{Po,U}}$	$\Delta_{\text{Bi,U}}$	$\Delta_{\text{U,Pb/Po/Bi}}$
1 : 1	246	68	99	13
1 : 1,5	14	39	12	53
1 : 2	16	28	15	245
1 : 3	11	50	13	1072
hauptsächlich Milchsäure	1	23	4	9175

Einen guten Kompromiss stellt das Verhältnis 1:2 dar. Zwar ist $\Delta_{\text{U,Pb/Po/Bi}}$ deutlich kleiner als bei einem Verhältnis von 1:3, jedoch entspricht dieser Dekontaminationsfaktor einem Urananteil im Blei-/Polonium-Elutionsbereich von lediglich 0,4 %. Der Anteil von Blei, Polonium und Bismuth im Uran-Elutionsbereich liegt zwischen 4-7 % und ist damit verhältnismäßig auch sehr gut.

6.2.3 Vergleich der Elutionsbereiche

Die Elutionskurven von Kalium, Actinium, Thorium und Radium wurden analog dazu neu bestimmt, um zu prüfen, ob die Verwendung von 6 M HCl und 1,5 M Milchsäure im Verhältnis 1:2 im Vergleich zum Verhältnis 1:1 Einfluss auf die Elutionsbereiche hat. Die nachfolgende Abbildung 18 zeigt die erhaltenen Elutionskurven.

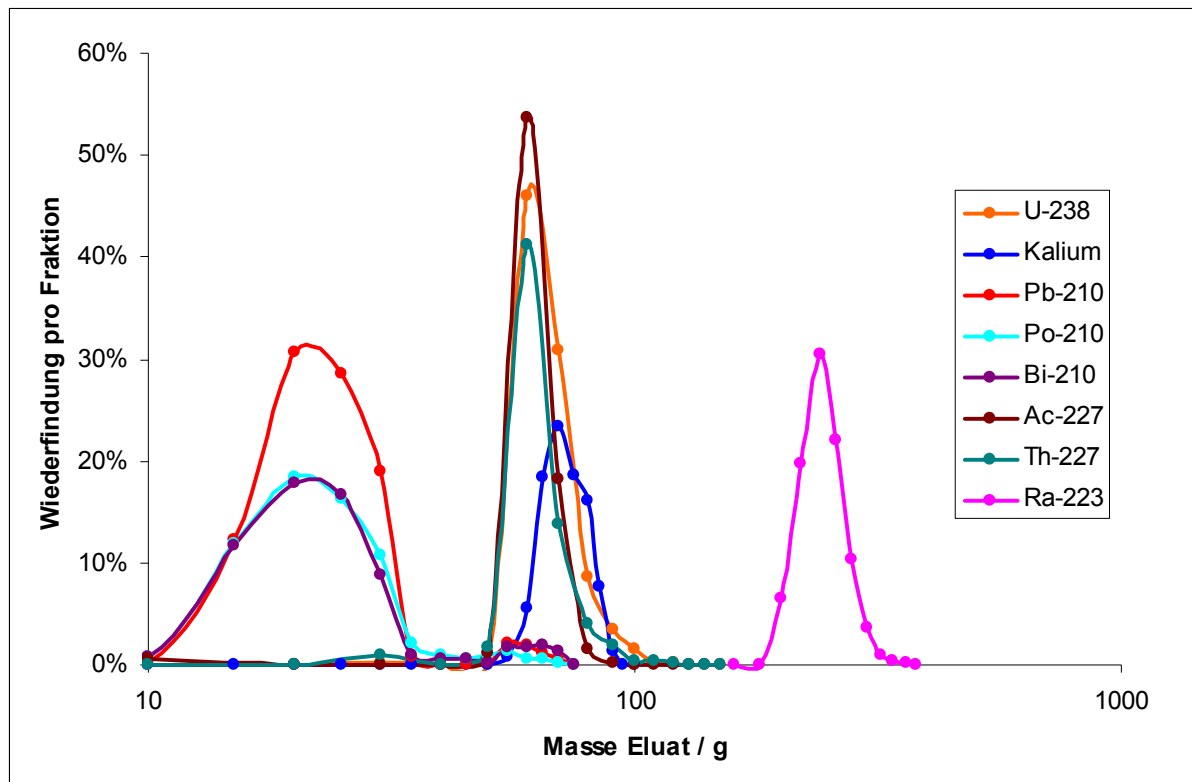


Abb. 18: Elutionsbereiche von Uran, Kalium, ^{210}Pb , ^{210}Po , ^{210}Bi , ^{227}Ac , ^{227}Th und ^{223}Ra bei einem Calciumgehalt von 500 mg und 6 M HCl / 1,5 M Milchsäure (1:2) als Lösungsmittel

Die Verwendung von 6 M HCl / 1,5 M Milchsäure (1:2) hat auf die übrigen Elutionskurven keine Auswirkungen. Sie erscheinen in den gleichen Bereichen wie bei einem Verhältnis von 1:1. Die zusammenfassende Darstellung der Chromatogramme lässt deutlich erkennen, dass die Elutionsbereiche von Blei/Polonium, Uran und Radium gut voneinander getrennt sind. Allerdings fällt auf, dass sich der Uran-Elutionsbereich mit dem des Actiniums, Thoriums und Kaliums überschneidet. Im Falle des Actiniums und Thoriums ist dies nicht problematisch, da Actinium im Trinkwasser nicht vorkommt und Thorium nur eine sehr untergeordnete Rolle spielt. Kalium dagegen ist in jedem natürlichen Wasser enthalten und damit auch ^{40}K . Bei einem hohen Kaliumgehalt im Trinkwasser kann es durchaus sinnvoll sein, die Uran-Fraktion zusätzlich γ -spektrometrisch zu messen, um einen falsch positiven Uranbefund durch ^{40}K zu vermeiden.

Der Vergleich der Elutionsbereiche und deren Masse dieser optimierten Säulenchromatographie mit der aus [26] wird in der nachfolgenden Tabelle dargestellt. Dabei steht der Begriff „große Säule“ für die in [26] und „kleine Säule“ für die hier verwendete Chromatographiesäule.

Tab. 10: Elutionsbereiche und deren Masse in g bei der Verwendung der großen bzw. der kleinen Chromatographiesäule

Analyt	große Säule		kleine Säule	
	Elutionsbereich / g	Masse / g	Elutionsbereich / g	Masse / g
^{238}U	290 - 410	120	45 - 90	45
Kalium	360 - 580	220	45 - 90	45
^{210}Pb	45 - 95	50	10 - 35	25
^{210}Po	25 - 95	70	10 - 35	25
^{210}Bi	25 - 95	70	10 - 35	25
^{227}Ac	290 - 410	120	50 - 80	30
^{227}Th	290 - 520	230	50 - 90	40
^{223}Ra	2000 - 3000 ¹⁾	1000	220 – 490 ¹⁾	270
	1300 - 1600 ²⁾	300	180 – 320 ²⁾	140

¹⁾ mit 1,5 M Ammoniumlactat

²⁾ mit 6 M HCl ab 600 g (große Säule) bzw. 150 g (kleine Säule)

Durch die Verwendung der kleinen Säule eluieren die Analyten nicht nur deutlich früher, sie haben auch noch einen wesentlich kleineren Elutionsbereich. Dies spart nicht nur Zeit während der Elution, sondern verbessert auch die Nachweisgrenzen bei der anschließenden Messung. Im Vergleich zur großen Säule konnte die Elutionszeit von 8 Stunden auf knapp 2 Stunden reduziert werden.

7. Ausbeutenbestimmung

7.1 ^{210}Pb mittels stabilem Blei

Die Ausbeutenbestimmung für ^{210}Pb erfolgt mittels stabilem Blei und der Flammen-Atomabsorptionsspektroskopie. Zur Wasserprobe werden vor dem Eindampfen 700 μL einer Bleinitrat-Lösung ($c = 1,5 \text{ mg Pb/mL}$) gegeben. Nach dem Abtrennen der ^{210}Pb -/ ^{210}Po -Fraktion werden 9,0 g für die LSC-Messung benötigt. Die restliche Fraktionslösung wird 1:4 mit 1 %iger HNO_3 verdünnt und für die Herstellung der Spike-Lösungen für das Standard-Additionsverfahren verwendet. Die Konzentrationen wurden so gewählt, dass die Extinktion zwischen 0,05 und 0,3 liegt. So ist gewährleistet, dass die Werte im linearen Bereich liegen und das Lambert-Beer'sche Gesetz gilt. Tabelle 11 gibt einen Überblick über die verwendeten Spike-Lösungen.

Tab. 11: Spike-Lösungen für das Standardadditionsverfahren zur Bestimmung von Blei mittels F-AAS

	Spike 0	Spike 1	Spike 2	Spike 3	Spike 4
$C_{\text{add}} / \text{mg/L}$	-	2,5	5	7,5	10
$V_{\text{Standard}} / \mu\text{L}$	-	125	250	375	500
$V_{\text{Probe}} / \text{mL}$	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
mit 1% HNO_3 auf 25 mL auffüllen					

Die Konzentration des Blei-Standards beträgt 500 mg/L und die Spike-Lösungen werden auf insgesamt 25 mL mit 1 %iger HNO_3 aufgefüllt. Die Messung erfolgt nach Optimierung der Methodenparameter mit einer Acetylen/Luft-Flamme und einem Lampenstrom von 3,0 mA.

7.2 ^{210}Po über Statistik

Für die Bestimmung der ^{210}Po -Ausbeute gibt es leider keinen geeigneten stabilen Träger bzw. radioaktiven Tracer. Zwar werden ^{208}Po ($E = 5114,9 \text{ keV}$ [27]) und ^{209}Po ($E = 4885 \text{ keV}$ [27]), beides synthetische Poloniumisotope, häufig bei der α -spektrometrischen ^{210}Po -Bestimmung als Ausbeutentracer verwendet, jedoch eignen sich diese beiden nicht für eine LSC-Messung, da sie eine ähnliche Zerfallsenergie wie ^{210}Po haben und sich dadurch die Signale im LSC-Spektrum überlagern würden. Da bei den Vorversuchen eine mittlere Wiederfindung von $(60 \pm 5) \%$ ermittelt wurde, wird dieser Wert als chemische Ausbeute

angenommen. Zur Überprüfung der Plausibilität der damit errechneten ^{210}Po -Aktivitätskonzentration dient die statistische Auswertung der Verhältnisse von ^{210}Pb zu ^{210}Po der vom Bundesamt für Strahlenschutz untersuchten Trinkwässer. Es fällt auf, dass bei Proben mit hohen ^{210}Pb -Werten auch die ^{210}Po -Aktivitätskonzentrationen deutlich erhöht sind, jedoch gilt der Umkehrschluss nicht, denn bei Proben mit hohen ^{210}Po -Konzentrationen treten zum Teil auch sehr kleine ^{210}Pb -Messwerte auf. Die nachfolgende Tabelle 12 gibt den Mittelwert, Median und 95. Perzentil der $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Po}$ -Verhältnisse an. Für die Berechnung der Verhältnisse wurden nur Wässer verwendet, bei denen die Aktivitätskonzentration beider Radionuklide über der Nachweisgrenze lag. [5]

Tab. 12: Kenndaten des Aktivitätsverhältnisses $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Po}$ in Trinkwässern aus ganz Deutschland (Werte basieren auf [5])

Anzahl der Wässer	Bereich	Mittelwert	Median	95. Perzentil
691	0,01 - 32	3,0	2,4	7,9

Im Mittel sind die ^{210}Pb -Aktivitätskonzentrationen um das 2,4-fache höher als diejenigen des ^{210}Po . In 95 % der Fälle ist das Verhältnis der Aktivitätskonzentrationen $\leq 7,9$. Sollte das Verhältnis jedoch über diesem Wert liegen, wäre es ratsam, die Analyse zu wiederholen bzw. ^{210}Po auf die klassische Art mittels α -Spektrometrie und Ausbeutentracer zu bestimmen, um einen falsch negativen Befund durch zu hohen Ausbeutenverlust zu vermeiden.

Umgekehrt können auch falsch positive Werte auftreten, wenn die Ausbeute deutlich besser als die angenommenen $(60 \pm 5) \%$ ist. Sollte das Aktivitätsverhältnis $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Po}$ kleiner als 0,5 sein, also mehr als doppelt so viel ^{210}Po wie ^{210}Pb gefunden werden (dies ist in lediglich 9 % der vom BfS untersuchten Trinkwässer der Fall) und die effektive Dosis mit dieser ^{210}Po -Aktivitätskonzentration überschritten wird, sollten sicherheitshalber weitere Analysen durchgeführt werden.

7.3 Uran mittels kathodischer Adsorptions-Stripping-Voltammetrie

Uran wird üblicherweise mittels induktiv gekoppelter Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) bestimmt. Eine weitaus kostengünstigere Alternative stellt die kathodische Adsorptions-Stripping-Voltammetrie (AdCSV) dar. Die Anwendbarkeit dieser Methode wurde in [29] untersucht.

Bei der AdCSV wird der Analyt an einer hängenden Quecksilbertropfelektrode angereichert und anschließend der Strom als Funktion der angelegten Spannung aufgezeichnet. Anhand der erhaltenen Strom-Spannungs-Kurven, auch Voltammogramme genannt, können Rückschlüsse auf die erfolgte Elektrodenreaktion, das Potential der Halbstufenreaktion oder die Konzentration des Analyten geschlossen werden.

Der Hersteller des verwendeten Messgeräts 797 VA Computrace gibt eine Bestimmungsgrenze von unter 0,1 µg/L an [30], jedoch konnte diese im Rahmen der Bachelorarbeit [29] nicht annähernd erreicht werden. Auch zeigt der Vergleich der gemessenen Konzentrationen mit den Sollwerten deutliche Unterschiede, wie Tabelle 13 zeigt.

Tab. 13: Vergleich der Soll-Uranmassenkonzentrationen $\beta(\text{U})_{\text{Soll}}$ mit den gemessenen Istkonzentrationen $\beta(\text{U})_{\text{Ist}}$ in µg/L (Werte basieren auf [29])

$\beta(\text{U})_{\text{Soll}} / \mu\text{g/L}$	1,0	2,0	3,0	4,0	6,0
$\beta(\text{U})_{\text{Ist}} / \mu\text{g/L}$	$0,57 \pm 0,04$	$1,72 \pm 0,09$	$2,42 \pm 0,03$	$4,7 \pm 0,6$	$9,1 \pm 1,3$

Für die Verwendung der AdCSV zur Uran-Ausbeutenbestimmung sind demnach weitere Untersuchungen erforderlich, um Richtigkeit, Präzision und Nachweisgrenzen zu verbessern. Da die chemischen Ausbeuten von Uran in den Vorversuchen sehr stabil bei $(90 \pm 3) \%$ lagen und Uran auf Grund seines niedrigen Dosiskoeffizienten weniger als 5 % zur Gesamtdosis beiträgt, kann auf die Ausbeutenbestimmung verzichtet werden.

7.4 Radium mittels ^{223}Ra

^{223}Ra ist ein α -Strahler mit einer relativ kurzen Halbwertszeit von 11,43 Tagen [27]. Außerdem hat ^{223}Ra drei gut auswertbare γ -Linien, welche es zu einem idealen Ausbeutetracer für die beiden Radiumisotope ^{226}Ra und ^{228}Ra machen. Leider gibt es auf Grund der kurzen Halbwertszeit von ^{223}Ra keine zertifizierte Standardlösung. Allerdings befindet sich in einer ^{227}Ac -Stammlösung Actinium mit all seinen Zerfallsprodukten im radioaktiven Gleichgewicht. Abbildung 19 gibt die Uran-Actinium-Zerfallsreihe wieder.

Actinium – Reihe									Th-231 25,6 h	U-235 $7 \cdot 10^8$ a
		Bi-215 7,4 m	← 97 %	At-219 0,9 m	← $4 \cdot 10^{-3}$ %	Fr-223 22 m	← 1,2 %	Ac-227 22 a	←	Pa-231 $3,3 \cdot 10^4$ a
	Pb-211 36,1 m	← = 100 %	Po-215 1,8 ms	←	Rn-219 4 s	←	Ra-223 11,4 d	←	Th-227 18,7 d	
Tl-207 4,8 m	← 99,7 %	Bi-211 2,2 m	←	At-215 $5 \cdot 10^{-4}$ % 100 μs						
	Pb-207 stabil	←	Po-211 0,5 s							

Abb. 19: Uran-Actinium-Zerfallsreihe mit den entsprechenden Halbwertszeiten und Emissionswahrscheinlichkeiten (sofern nicht 100 %) [7]

Die Isolierung des ^{223}Ra aus dieser Lösung würde eine unnötige Kontamination der Wasserprobe mit ^{227}Ac und ^{227}Th vermeiden. Die Erzeugung eines sogenannten ^{223}Ra -Generators hätte zudem den Vorteil, dass nach einer angemessenen Wartezeit die gleiche ^{227}Ac -Lösung wieder verwendet werden könnte, um das erneut aufgewachsene ^{223}Ra daraus abzutrennen.

Da der Versuch, die in [31] beschriebene Methode zur Trennung von Thorium, Uran, Protactinium, Radium und Actinium aus natürlichen Uran- und Thoriumzerfallsreihen nachzustellen, bereits in der Masterarbeit [26] scheiterte, wurde hier ein neuer Ansatz versucht.

Bei der Ermittlung der Elutionsbereiche für verschiedene Radionuklide fiel in [26] auf, dass Radium sehr viel später von der Säule eluiert als alle anderen Kationen. Dieser Umstand führte zu dem Versuch, einen ^{223}Ra -Generator durch eine Verkleinerung der

Chromatographiesäule zu erhalten. Eine Säule mit einem Innendurchmesser von 1 cm wurde wie in Anhang D beschrieben vorbereitet. Eine Teilprobe einer zertifizierten ^{227}Ac -Lösung wurde auf die Säule aufgetragen und in 10,0 g Schritten mit 1,5 M Ammoniumlactat eluiert. Die Fließgeschwindigkeit betrug $(1,0 \pm 0,1)$ g/min. Die einzelnen Fraktionen wurden mittels LSC am Quantulus 1220 gemessen. Die nachfolgende Abbildung 20 zeigt das erhaltene Chromatogramm.

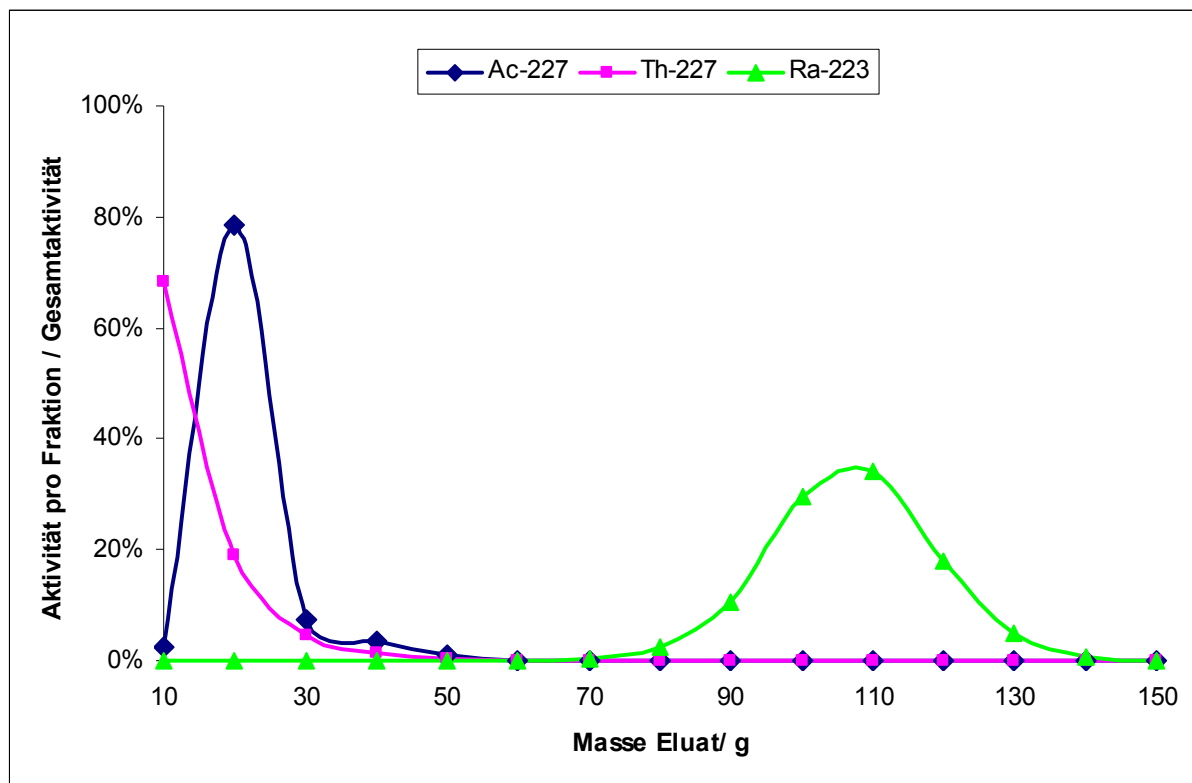


Abb. 20: Elutionskurven von ^{227}Ac , ^{227}Th und ^{223}Ra zur Erzeugung eines ^{223}Ra -Generators mit 1,5 M Ammoniumlactat als Elutionsmittel

Actinium und Thorium lassen sich auf diese Weise zwar nicht trennen, aber das ist auch nicht nötig. Wichtig ist die Isolierung des Radiums von den beiden anderen Radionukliden, was hier auch deutlich der Fall ist. Da der Abstand zwischen der $^{227}\text{Ac}/^{227}\text{Th}$ -Fraktion und der ^{223}Ra -Fraktion recht groß und letztere relativ breit ist, wurde versucht, die Radiumfraktion mit Hilfe von 6 M HCl von der Säule zu waschen, nachdem Actinium und Thorium bereits von der Säule eluiert wurden. Das Ergebnis ist in nachfolgender Abbildung 21 dargestellt.

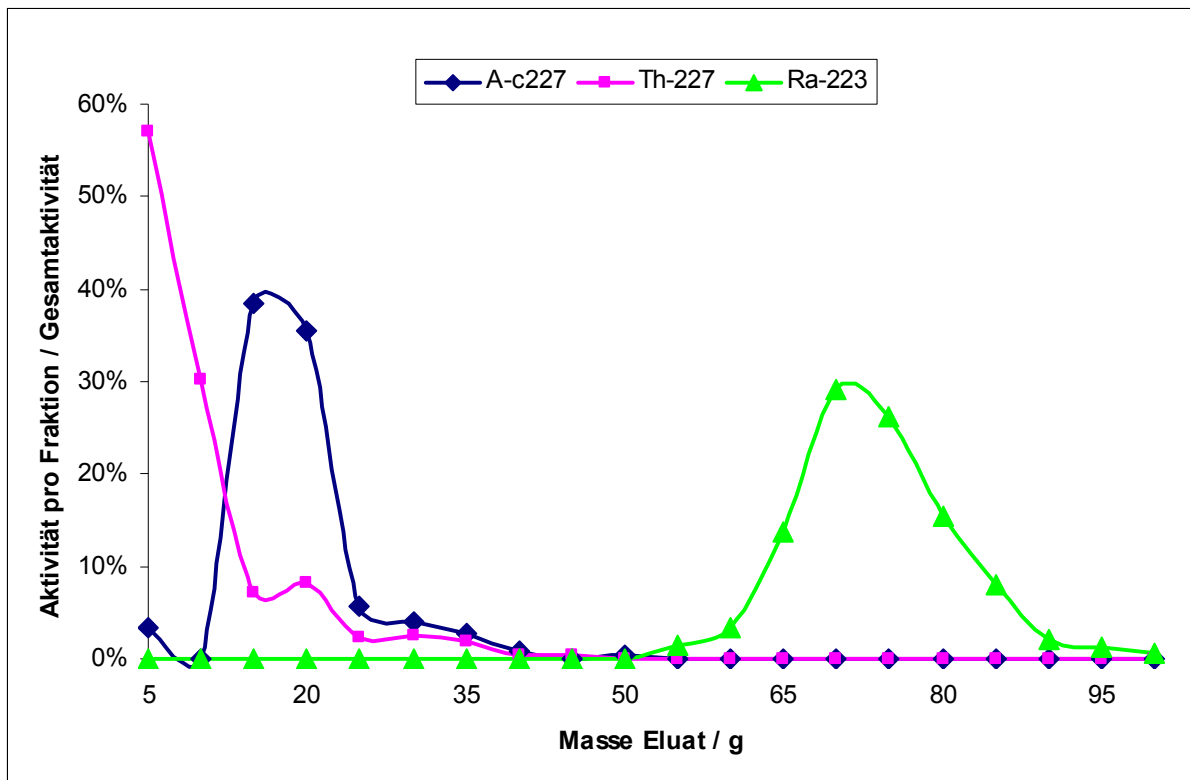


Abb. 21: Elutionskurven von ^{227}Ac , ^{227}Th und ^{223}Ra zur Erzeugung eines ^{223}Ra -Generators mit den Elutionsmitteln 1,5 M Ammoniumlactat (bis 50 g) und 6 M Salzsäure (ab 50 g)

Die Radiumfraktion hat sich deutlich nach vorn verschoben und das Elutionsvolumen konnte von 60 g auf 45 g verringert werden. Der Einsatz der Salzsäure als Elutionsmittel hat nicht nur eine deutliche Zeitersparnis beim Eluieren zur Folge, sondern ermöglicht auch, dass die Radiumfraktion direkt zur Trinkwasserprobe gegeben werden kann. Würde das ^{223}Ra in Ammoniumlactat vorliegen, müsste die Fraktion zunächst nassverascht werden, um das organische Lactat zu entfernen. Die mittlere Wiederfindung für die Radiumfraktion liegt bei $(100 \pm 2) \%$.

Da sich ^{227}Th und ^{223}Ra im LSC-Spektrum nicht unterscheiden lassen, wurde die Radiumfraktion zusätzlich γ -spektrometrisch gemessen, um ein Vorhandensein von Thorium ausschließen zu können. Da im γ -Spektrum keine Linien von ^{227}Th gefunden werden konnten, ist die Abtrennung vollständig.

Um die Eignung dieser Methode als Generator zu testen, wurde die Actinium/Thorium-Fraktion nach einer angemessenen Wartezeit zum Aufwachsen des Radiums eingedampft und mit konzentrierter Salpetersäure und Wasserstoffperoxid mehrfach nassverascht, um das Ammoniumlactat vollständig zu entfernen. Der Rückstand wurde in einem 1:1 (v/v)-Gemischs aus 1,5 M Milchsäure und 6 M Salzsäure gelöst und anschließend wieder auf die

Chromatographiesäule aufgetragen. Es wurden 10 Fraktionen à 5,0 g mit NH_4Lac und anschließend 10 weitere Fraktionen à 5,0 g mit 6 M HCl eluiert. Die Proben wurden mit QSA gemischt und am Quantulus 1220 gemessen. Es zeigte sich, dass die mittlere Wiederfindung von Radium bei $(96 \pm 10) \%$ liegt. Jedoch schwanken die Wiederfindungen für Thorium und Actinium recht stark (zwischen 60 % und 100 %). Auf Grund des hohen Dosiskoeffizienten des ^{227}Ac wurden keine weiteren Untersuchungen durchgeführt und es wird von einer weiteren Verwendung der ^{227}Ac -/ ^{227}Th -Fraktion abgeraten.

8. Validierung der optimierten Analysenmethode

Zur Validierung der entwickelten und optimierten Analysenmethode konnte der Ringversuch 04/14 vom Bundesamt für Strahlenschutz zur Bestimmung von ^{222}Rn , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{238}U , ^{234}U und der Gesamt- α -Aktivität in Trinkwasser verwendet werden. Zusätzlich konnten die Radionuklide ^{210}Pb und ^{210}Po im Modellwasser bestimmt werden. Bei dem Modellwasser handelt es sich um eine synthetische Trinkwasserprobe, die im BfS auf einen pH-Wert von 1,3 und eine Ca^{2+} -Konzentration von 20 mg/L eingestellt wurde. Dem Modellwasser wurden zertifizierte Standardlösungen zugesetzt, um eine vorgesehene Aktivitätskonzentration der Einzelnuklide zwischen 0,1 und 0,6 Bq/L und einer Gesamt- α -Aktivität von 1-3 Bq/L zu erreichen. Die Proben wurden in 1 L Flaschen aus Polyethylen abgefüllt. [32]

8.1 Durchführung des Ringversuchs

Auf Grund der geringen Ca^{2+} -Konzentration wurde das Modellwasser mit CaCO_3 geträgert, um eine mittlere Wasserhärte zu erreichen. Nach Zugabe von stabilem Blei in Form einer $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung und ^{223}Ra zur Ausbeutenbestimmung wurde die Wasserprobe auf einem Sandbad bis zur Trockene eingedampft. Anschließend wurde der Rückstand in möglichst wenig HCl/Milchsäure (1:2) gelöst und nach dem Filtrieren auf die konditionierte Säule aufgetragen. Es wurden folgende Fraktionen gesammelt:

8.1.1 $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Po}$ -Fraktion: 10 – 35 g

9,0 g davon wurden in ein LSC-Vial überführt und mit 11 mL des Szintillationscocktails QSA gemischt. Nach einer zweistündigen Kühlzeit wurde die Probe 1000 Minuten lang am Quantulus 1220 mit folgenden Einstellungen gemessen.

Tab. 14: Parametereinstellungen für die $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Po}$ -Messung am Quantulus 1220

MCA	INPUT	TRIGG.	INHIBIT	MEMORY SPLIT
1	LRSUM	L*R	G	PSD
2	GSUM	G	G	PSD

Coincidence bias low und PSD-Level 100

Für die Kalibrierung wurden 2,5 Bq einer zertifizierten ^{210}Pb -Lösung, in der sich ^{210}Pb mit seinen Zerfallsprodukten im radioaktiven Gleichgewicht befindet, mit Milchsäure auf 9,0 g aufgefüllt und mit 11 mL QSA vermischt. Der Blindwert wurde analog dazu hergestellt, lediglich ohne ^{210}Pb -Lösung.

Für die Ausbeutenbestimmung wurde die restliche Probenlösung 1:4 verdünnt und mittels Standardadditionsverfahren am AAS gemessen. Die Herstellung der sogenannten Spike-Lösungen kann Tabelle 11 entnommen werden.

Jede Spike-Lösung wurde fünfmal am AAS gemessen und anschließend der arithmetische Mittelwert gebildet. Nach Abzug des Nullwerts (entspricht 1% HNO_3) konnte die ermittelte Extinktion gegen die zugegebene Bleikonzentration c_{add} aufgetragen werden. Die nachfolgende Abbildung zeigt exemplarisch das erhaltene Diagramm für MTW 76.

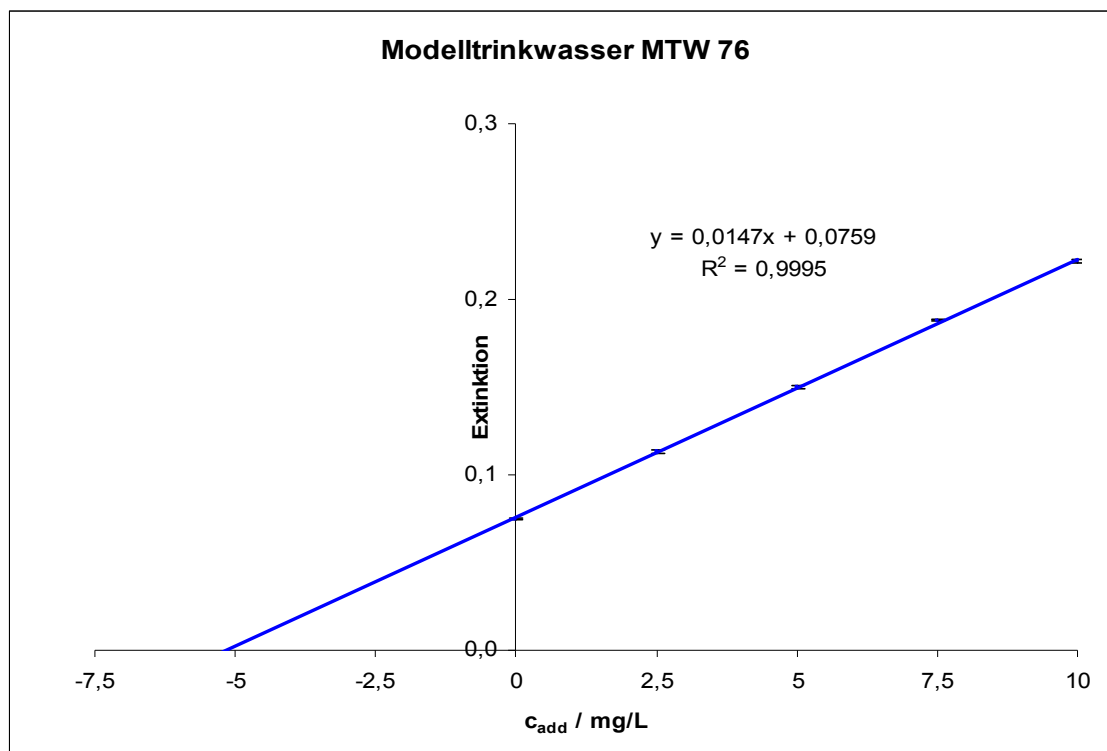


Abb. 22: Auftragung der Extinktion gegen c_{add} für MTW 76

Durch Berechnung des Schnittpunkts der Trendlinie mit der y-Achse kann die Bleikonzentration von Spike 0 ermittelt werden. Unter Berücksichtigung der

Verdünnungsschritte wurde für MTW 76 eine Bleikonzentration von $(41,3 \pm 0,9)$ mg/L bestimmt. Dies entspricht einer chemischen Ausbeute von (98 ± 2) %.

8.1.2 Uran-Fraktion: 45 – 90 g

12,5 g der Uran-Fraktion wurden in ein LSC-Vial überführt und mit 7,5 mL QSA gemischt. Die Messung erfolgte ebenfalls am Quantulus 1220 mit den gleichen Einstellungen wie bei der $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Po}$ -Messung. Lediglich der PSA-Level wurde auf 60 anstatt 100 eingestellt. Die Messzeit betrug auch hier wieder 1000 Minuten.

Die Kalibrierung im α -Bereich, die der Gesamtaktivität der Uranisotope entspricht, erfolgte mit einer zertifizierten ^{241}Am -Lösung. Dazu wurde ca. 1 Bq mit 1,5 M Ammoniumlactat auf 12,5 g aufgefüllt und mit 7,5 mL QSA vermischt. Das optimale Mischungsverhältnis sowie die Einstellungen für die LSC-Messung wurden bereits in [33] ermittelt. Für die Kalibrierung im β -Bereich des LSC-Spektrums wurde eine Uranylinitratlösung verwendet. Da die spezifische Aktivität von ^{238}U in dieser Lösung nicht genau bekannt war, musste sie zunächst mittels Elektroplattierung und anschließender α -Spektrometrie nach Vorschrift [34] bestimmt werden. Anschließend wurden ca. 2 Bq ^{238}U analog zum α -Kalibrierpräparat vorbereitet und am Quantulus 1220 gemessen.

8.1.3 $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ -Fraktion: 180 – 320 g

Die Radiumfraktion wurde mit 6 M HCl und einer Fließgeschwindigkeit von $(4,5 \pm 0,2)$ g/min eluiert. Da ^{226}Ra über seine Zerfallsprodukte bestimmt wird, musste die Radiumfraktion radondicht verpackt werden, da ^{222}Rn mit einer Halbwertszeit von 3,824 Tagen [27] aus der Luft die Zählrate erhöhen würde. Dazu wurden Fläschchen aus einem Perfluoralkoxy-Polymer (kurz PFA) verwendet. Da das Elutionsvolumen mit 130,0 g aber zu groß für die radondichten 60 mL Fläschchen war, musste die Fraktion zunächst auf einem Sandbad etwas eingeeengt werden. Auf Grund der kurzen Halbwertszeit von ^{223}Ra von 11,43 Tagen wurde die Probe direkt im Anschluss über Nacht γ -spektrometriert, um die chemische Ausbeute bestimmen zu können. Anschließend wurde die radondicht verpackte Radiumfraktion 3 Wochen zum Aufwachsen der ^{226}Ra -Zerfallsprodukte aufbewahrt, bevor sie erneut an einem Reinstgermanium-Detektor gemessen wurde.

Die Kalibrierung zur Bestimmung der physikalischen Wirkungsgrade erfolgte mit einer zertifizierten Mischnuklidlösung in der gleichen Messgeometrie.

8.2 Berechnung der Aktivitätskonzentrationen und Nachweisgrenzen

8.2.1 ^{210}Po mittels Auswertung des α -Anteils im LSC-Spektrum

Die Bestimmung der ^{210}Po -Aktivitätskonzentration erfolgt anhand der Zählrate R' im α -Spektrum der LSC-Messung. Die nachfolgende Abbildung 23 zeigt das erhaltene LSC-Spektrum der $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Po}$ -Fraktion der Wasserprobe MTW 76.

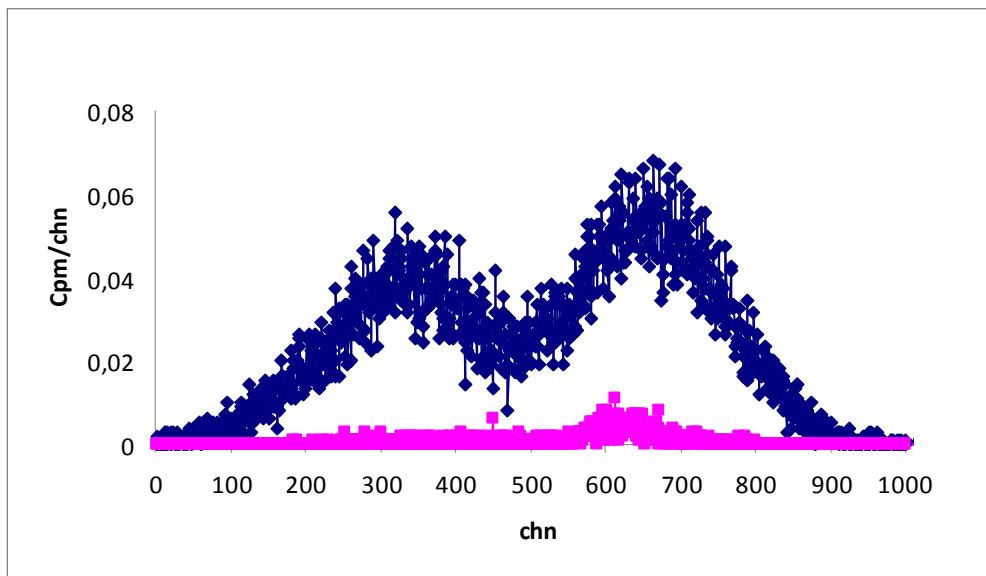


Abb. 23: LSC-Spektrum der $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Po}$ -Fraktion der Modellwasserprobe MTW 76; blau: β -Anteil; pink: α -Anteil

Die Bruttozählrate für ^{210}Po wurde im ROI 500 – 800 bestimmt. Für die Berechnung der Aktivitätskonzentration ergibt sich folgende Gleichung:

$$a = \frac{R' - R_0}{\eta_{phys} \cdot \eta_{chem} \cdot \gamma \cdot V_{eff}} \quad (18)$$

mit

$$V_{eff} = V_P \cdot \frac{V_M}{V_E} \quad (19)$$

Die Unsicherheit der Aktivitätskonzentration Δa wird durch das Fehlerfortpflanzungsgesetz bestimmt.

$$\Delta a = a \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta R'}{R'}\right)^2 + \left(\frac{\Delta R_0}{R_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \eta_{phys}}{\eta_{phys}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \eta_{chem}}{\eta_{chem}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{eff}}{V_{eff}}\right)^2} \quad (20)$$

wobei

R' : Bruttozählrate im ausgewählten ROI in cps

R_0 : Nulleffektszählrate im ausgewählten ROI in cps

η_{phys} : physikalischer Wirkungsgrad in cps/Bq

η_{chem} : chemische Ausbeute, hier mittlere Wiederfindung aus den Vorversuchen ((60 ± 5) %)

y : Emissionswahrscheinlichkeit des Radionuklids in (Bq·s)⁻¹

V_{eff} : effektives Volumen

V_P : eingesetztes Trinkwasservolumen in L; hier 0,9 L

V_E : Gesamtvolumen der Blei-/Poloniumfraktion in mL, hier 35 mL

V_M : Volumen der Blei-/Poloniumfraktion für LSC-Messung in mL, hier 9 mL

Die Nachweisgrenze berechnet sich wie folgt:

$$NWG = \varphi \cdot (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}) \cdot \sqrt{R_0 \cdot \left(\frac{1}{t_m} + \frac{1}{t_0}\right)} \quad (21)$$

mit

$$\varphi = \frac{1}{\eta_{phys} \cdot \eta_{chem} \cdot V_{eff}} \quad (22)$$

wobei

$k_{1-\alpha}$: 3,000

$k_{1-\beta}$: 1,645

t_m : Messzeit der Probe in s

t_0 : Messzeit des Nulleffekts in s

8.2.2 ^{210}Pb mittels Auswertung des β -Anteils im LSC-Spektrum

Bei der Bestimmung der ^{210}Pb -Aktivitätskonzentration muss der Anteil an ^{210}Bi im ^{210}Pb -Peak berücksichtigt werden. Daher wird neben R_0 auch die Zählrate des Bismuths im ROI des Bleis $R_{\text{Bi/Pb}}$ von der ^{210}Pb -Bruttozählrate abgezogen. Dazu wird eine Fit-Funktion verwendet, die den ^{210}Bi -Anteil näherungsweise berechnet. Diese Funktion hat sich bereits in der Umweltanalytik für die Berechnung des ^{90}Y -Anteils im ^{90}Sr -Peak bewährt und musste lediglich auf diese Problematik angepasst werden. Die folgende Abbildung 24 zeigt exemplarisch das LSC-Spektrum des Modellwassers MTW 76 (braun) sowie die Fit-Funktion (gelb) zur Korrektur des Bismuth-Anteils im ^{210}Pb -Peak.

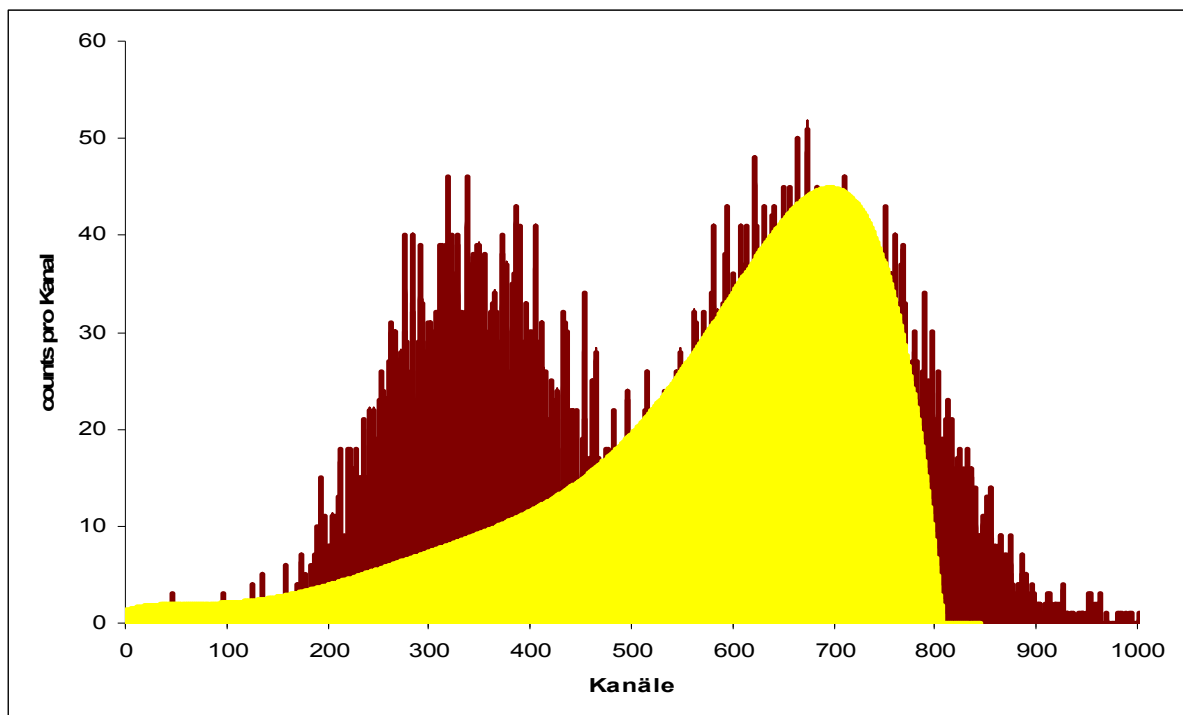


Abb. 24: Blindwertkorrigiertes LSC-Spektrum der ^{210}Pb -Fraktion der Modellwasserprobe MTW 76 (braun) und ^{210}Bi -Fit-Funktion (gelb) zur Bestimmung der ^{210}Pb -Zählrate

Bei der Fit-Funktion handelt es sich um Polynom 6. Grades mit folgender Gleichung:

$$y = (a_1x^6 + a_2x^5 + a_3x^4 + a_4x^3 + a_5x^2 + a_6x + a_7) \cdot y_{\text{Shift}} \quad (23)$$

Die dazugehörigen Koeffizienten sind in Tabelle 15 angegeben.

Tab. 15: Koeffizienten der Fit-Funktion zur Berechnung des ^{210}Bi -Spektrums

a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7
$-1,03 \cdot 10^{-15}$	$2,21 \cdot 10^{-12}$	$-1,79 \cdot 10^{-9}$	$6,95 \cdot 10^{-7}$	$-1,29 \cdot 10^{-4}$	$1,12 \cdot 10^{-2}$	$-2,06 \cdot 10^{-1}$

Durch Variation des y_{shift} -Wertes wird die Fit-Funktion an das Spektrum angepasst. Mit der nun erhaltenen korrigierten Zählrate im ROI 50 - 500 kann die Aktivitätskonzentration für ^{210}Pb nach Gleichung (18) und die Nachweisgrenze über Gleichung (21) berechnet werden.

8.2.3 Uranisotope mittels LSC-Messung

Die folgende Abbildung zeigt das erhaltene LSC-Spektrum der Uran-Fraktion der Modellwasserprobe MTW 76.

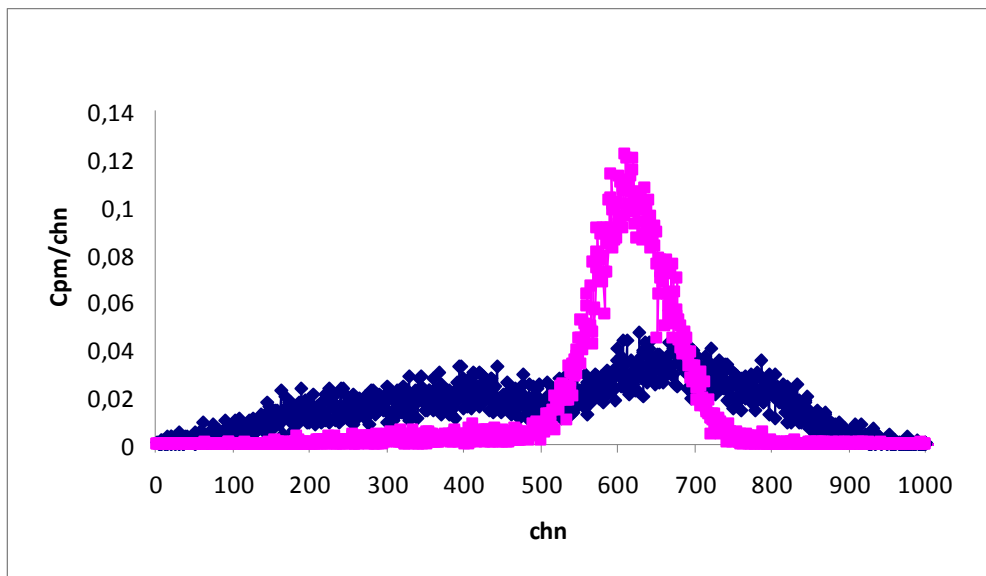


Abb. 25: LSC- Spektrum der Uran-Fraktion der Modellwasserprobe MTW 76; blau: β -Anteil; pink: α -Anteil

^{238}U ist zwar ein α -Strahler, wird aber über seine Zerfallsprodukte ^{234}Th bzw. $^{234\text{m}}\text{Pa}$ und ^{234}Pa , welche allesamt β -Strahler sind, bestimmt. Dabei gilt folgender Zusammenhang:

$$A(^{238}\text{U}) \approx A(^{234}\text{Th}) = A(^{234\text{m}}\text{Pa}) + A(^{234}\text{Pa}) \quad (24)$$

Da die Bildung des ^{234}Pa mit einer Wahrscheinlichkeit von 0,16 % sehr gering ist, kann sie vernachlässigt werden und es gilt

$$A(^{238}\text{U}) \approx A(^{234\text{m}}\text{Pa}) \quad (25)$$

Somit kann die Aktivitätskonzentration von ^{238}U über die Zählrate im β -Spektrum bestimmt werden. Auch hier gilt wieder Gleichung (18).

Der α -Peak stellt die Summe der drei Uranisotope dar. Die Aktivität wird ebenfalls nach Gleichung (18) und ihre Unsicherheit nach Gleichung (20) berechnet. Da die Aktivitätskonzentration von ^{238}U bereits über dessen Zerfallsprodukte berechnet wurde und für ^{235}U Gleichung (26) gilt,

$$A(^{235}\text{U}) = 0,05 \cdot A(^{238}\text{U}) \quad (26)$$

kann ^{234}U wie folgt berechnet werden:

$$A(^{234}\text{U}) = A(U_{\text{gesamt}}) - A(^{238}\text{U}) - A(^{235}\text{U}) \quad (27)$$

Der Faktor 0,05 in Gleichung (26) stammt aus der natürlichen Verteilung des Urans. Im Natururan ist ^{238}U zu 99,27 % und ^{235}U zu 0,72 % enthalten. Durch den Zusammenhang der Teilchenzahl und der Aktivität (siehe Gleichung (2)) kann das Verhältnis der Aktivität von $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ zueinander berechnet werden und es ergibt sich ein Wert von 0,05.

Durch Einsetzen von Gleichung (26) in Gleichung (27) ergibt sich folgende Gleichung zur Berechnung der ^{234}U -Aktivität:

$$A(^{234}\text{U}) = A(U_{\text{gesamt}}) - 1,05 \cdot A(^{238}\text{U}) \quad (28)$$

Für die Nachweisgrenzen gilt auch hier wieder Gleichung (21).

8.2.4 ^{226}Ra und ^{228}Ra mittels γ -Spektrometrie

Die Radiumisotope wurden anhand der in Tabelle 16 aufgelisteten γ -Linien ausgewertet. Zwar besitzt ^{228}Ra keine auswertbaren γ -Linien und auch ^{226}Ra hat nur eine schwache γ -Linie bei 186,21 keV mit einer Emissionswahrscheinlichkeit von 3,64 % [27], jedoch haben ihre Tochternuklide gut auswertbare γ -Linien. Daher ist es vor der Messung nötig, das Aufwachsen der Tochternuklide abzuwarten.

Die Bestimmung der chemischen Ausbeute erfolgte direkt über die Auswertung der drei intensivsten γ -Linien von ^{223}Ra (siehe ebenfalls Tabelle 16).

Tab. 16: Verwendete Energien E der γ -Quanten in keV und deren Emissionswahrscheinlichkeiten y in % zur Auswertung von ^{223}Ra , ^{226}Ra und ^{228}Ra (nach [27])

zu bestimmendes Nuklid	über Tochternuklid	E / keV	$y / \%$
^{226}Ra	^{214}Pb	295,22	$18,42 \pm 0,04$
		351,93	$35,60 \pm 0,07$
	^{214}Bi	609,32	$45,49 \pm 0,16$
^{228}Ra	^{228}Ac	338,32	$11,27 \pm 0,19$
		911,2	$25,8 \pm 0,4$
		968,97	$15,8 \pm 0,3$
^{223}Ra	direkt	154,21	$5,70 \pm 0,16$
		269,46	$13,9 \pm 0,3$
		323,87	$3,99 \pm 0,09$

Für jede dieser γ -Linien wurde die Aktivitätskonzentration a gemäß Gleichung (29) bestimmt.

$$a = \frac{R}{\eta_{phys} \cdot \eta_{chem} \cdot y \cdot k_1 \cdot V} \quad (29)$$

Für die Unsicherheit Δa gilt:

$$\Delta a = a \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta R}{R}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \eta_{phys}}{\eta_{phys}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \eta_{chem}}{\eta_{chem}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2 + \left(\frac{\Delta y}{y}\right)^2} \quad (30)$$

mit

R : nulleffektsbereinigte Zählrate

η_{phys} : physikalischer Wirkungsgrad

η_{chem} : chemische Ausbeute

y : Emissionswahrscheinlichkeit in $(\text{Bq} \cdot \text{s})^{-1}$

k_1 : Zerfallskorrektur-Konstante (Bezugszeitpunkt: 17.06.2014)

V : eingesetztes Trinkwasservolumen in L

Anschließend wurde der gewichtete Mittelwert a_{MW} gebildet:

$$a_{MW} = \frac{a_1 \cdot w_1 + a_2 \cdot w_2 + a_3 \cdot w_3}{w_1 + w_2 + w_3} \quad (31)$$

mit den Wichtungsfaktoren w_i

$$w_i = \frac{1}{\Delta a_i^2} \quad (32)$$

Da ^{226}Ra und ^{228}Ra nicht direkt, sondern über ihre Zerfallsprodukte bestimmt werden, muss der Nenner von Gleichung (29) um einen zusätzlichen Korrekturfaktor k_2 erweitert werden. Dieser Faktor gibt an, in wie weit sich das radioaktive Gleichgewicht zum Zeitpunkt der Messung eingestellt hat und lässt sich wie folgt berechnen.

$$k_2 = 1 - \exp\left(\frac{-\ln 2}{t_{1/2}} \cdot t\right) \quad (33)$$

mit

$t_{1/2}$: Halbwertszeit von ^{222}Rn (bei ^{226}Ra) bzw. von ^{228}Ac (bei ^{228}Ra) in Tagen

t : Zeitdifferenz zwischen radondichter Verpackung und Beginn der Messung in Tagen

Die Nachweisgrenze NWG für ^{226}Ra und ^{228}Ra wird folgendermaßen berechnet:

$$NWG = \frac{1}{k_1 \cdot k_2} \cdot 1000 \cdot 3 \cdot \sqrt{\frac{0,001 \cdot R_0 \cdot t_L + (2 \cdot 1,7 \cdot FWHM \cdot BG)}{t_L \cdot y \cdot \eta_{phys} \cdot \eta_{chem} \cdot V}} \quad (34)$$

mit (soweit nicht schon erklärt)

R_0 : Nulleffektszählrate in 10^{-3} cps

t_L : Messzeit (lifetime) der Probe in s

$FWHM$: Halbwertsbreite (aus der Kalibrierung)

BG : Hintergrund pro Kanal

8.3 Ergebnisse des Ringversuchs

Es wurden jeweils Doppelbestimmungen durchgeführt. Die folgende Tabelle 17 zeigt die erhaltenen Messwerte mit ihren absoluten Unsicherheiten. Alle Aktivitätsangaben sind in der Einheit Bq/L.

Tab. 17: Ermittelte spezifische Aktivitäten in der Einheit Bq/L von ^{210}Pb , ^{210}Po , ^{234}U , ^{235}U , ^{238}U , ^{226}Ra und ^{228}Ra sowie des Gesamt- α -Wertes im Modellwasser des Ringversuchs 04/14 vom BfS

Nuklid	Messwert 1	Messwert 2
^{210}Pb	2,30E-01 \pm 1,00E-02	1,80E-01 \pm 1,00E-02
^{210}Po	1,40E-01 \pm 3,00E-02	1,00E-01 \pm 2,00E-02
^{234}U	4,50E-01 \pm 1,00E-01	5,80E-01 \pm 1,00E-01
^{238}U	4,40E-01 \pm 3,00E-02	5,50E-01 \pm 3,00E-02
^{226}Ra	5,90E-01 \pm 9,00E-02	6,70E-01 \pm 1,20E-01
^{228}Ra	3,60E-01 \pm 1,40E-01	3,70E-01 \pm 1,10E-01
Gesamt - α	2,10E-01 \pm 1,30E-01	2,70E-01 \pm 1,60E-01

In Tabelle 18 sind die Mittelwerte sowie der Sollwert und z-Wert angegeben. Der z-Wert ist ein Parameter der mathematischen Statistik zur Beurteilung der Qualität der Einzelergebnisse und wird grundsätzlich wie folgt berechnet.

$$z = (c_L - c_S) / s \quad (35)$$

mit $s = 0,1 \cdot c_S$ und

c_L : Labormittelwert

c_S : konventionell richtiger Wert (Sollwert oder ausreißfreier Gesamtmittelwert)

s : maximal zulässige Abweichung

Anmerkung: Der Faktor zur Berechnung von s kann abhängig von der Messmethode auch 0,2 bzw. 0,3 betragen.

Die Beurteilung der Messwerte erfolgt nach folgender Regel:

$|z\text{-Wert}| \leq 2$ akzeptables Ergebnis A

$2 < |z\text{-Wert}| \leq 3$ fragwürdiges Ergebnis N (W)

$3 < |z\text{-Wert}|$ nicht akzeptables Ergebnis N

Tab. 18: Erhaltene Mittelwerte sowie die vom BfS angegebenen Sollwerte und z-Werte der einzelnen Nuklide des Ringversuchs 04/14

Nuklid	Mittelwert	Sollwert	z-Wert
²¹⁰ Pb	2,05E-01	4,28E-01	2,61 N (W)
²¹⁰ Po	1,20E-01	(1,47E-01)	k. A.
²³⁴ U	5,15E-01	(4,93E-01)	0,220 A
²³⁸ U	4,95E-01	5,08E-01	0,128 A
²²⁶ Ra	6,30E-01	6,34E-01	< 0,10 A
²²⁸ Ra	3,65E-01	3,10E-01	0,887 A
Gesamt - α	2,40E+00	(1,91E+00)	0,865 A

Die Angabe des Sollwerts in runden Klammern bedeutet, dass für jenes Nuklid kein Sollwert im Modellwasser vorhanden ist. Stattdessen wird der Gesamtmittelwert aller ausreißerfreien Labore angegeben. Bei ²¹⁰Po wurde kein z-Wert angegeben, da laut BfS während der Herstellung des Modellwassers ein nicht beabsichtigter Aktivitätsverlust von ²¹⁰Po auftrat. Dadurch waren die ²¹⁰Po-Aktivitätskonzentrationen aufgrund der deutlich höheren ²¹⁰Pb-Aktivitätskonzentration nicht konstant. Da das BfS im Vorfeld des Ringversuchs nicht auf dieses radioaktive Ungleichgewicht hinweisen konnte, wurde auf eine Qualitätsprüfung durch Angabe des z-Werts verzichtet. [35]

8.4 Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse der Uran- und Radiumisotope haben einen z-Wert < 2 und sind damit akzeptabel. Für ²¹⁰Po wurde wie bereits erwähnt kein z-Wert ermittelt, jedoch liegt die ermittelte Aktivitätskonzentration im Bereich des Gesamtmittelwerts aller ausreißerfreien Labore. Außerdem gibt das BfS an, dass der Gesamtmittelwert der ²¹⁰Po-Aktivitätskonzentration lediglich um etwa 10 % von dem im BfS berechneten Wert (0,134 Bq/L) abweicht [35]. Der Vergleich dieses Wertes mit der ermittelten Aktivitätskonzentration zeigt deutlich, dass ²¹⁰Po mit dieser Analysenmethode gut bestimmt werden kann.

Lediglich die ^{210}Pb -Aktivitätskonzentration wird mit einem z-Wert von 2,61 als fragwürdiges Ergebnis eingestuft. Da bei ^{210}Pb nur die Hälfte des Sollwerts gefunden wurde, wurden mögliche Ursachen untersucht. Zunächst wurde vermutet, dass das Modellwasser möglicherweise mit stabilem Blei geträgert worden sei. Dies hätte zur Folge, dass die chemische Ausbeute niedriger sein müsste und dadurch würde sich die Aktivitätskonzentration erhöhen. Jedoch konnte eine AAS-Messung des Original-Modellwassers dies nicht bestätigen.

Eine weitere Möglichkeit wäre eine zu hohe Zählrate des Blindwerts. Für den Blindwert wurden 9,0 g 1,5 M Milchsäure und 11 mL QSA verwendet. Genau genommen handelt es sich aber in dem Bereich, in dem Blei eluiert, um ein Gemisch aus

- 1,5 M Milchsäure durch die Konditionierung der Säule,
- 6 M HCl / 1,5 M Milchsäure durch Lösen des Rückstands und
- vermutlich auch ein geringer Teil des Elutionsmittels 1,5 M Ammoniumlactat.

Daher wurde ein Blindwert präpariert und unter den gleichen Bedingungen wie das Modellwasser eluiert. Die beiden nachfolgenden LSC-Spektren zeigen den Unterschied.

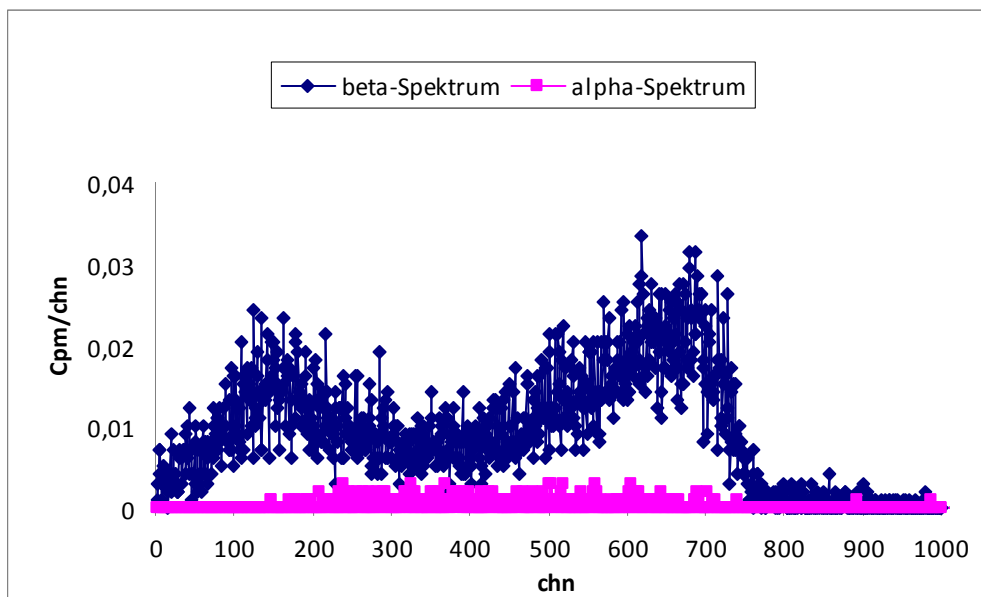


Abb. 26: LSC- Spektrum von 9,0 g 1,5 M Milchsäure und 11 mL QSA

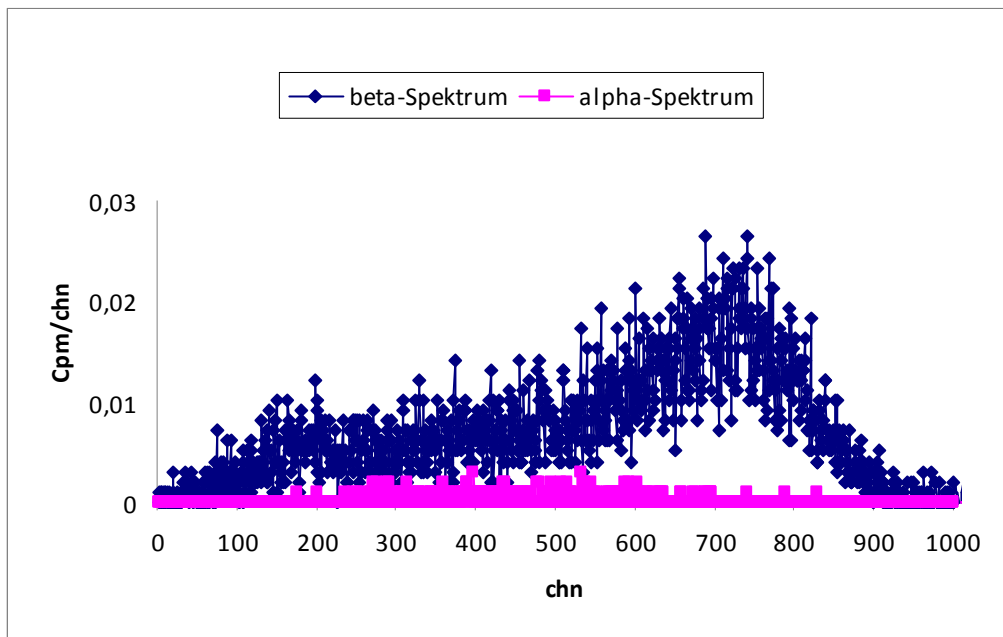


Abb. 27: LSC- Spektrum von 9,0 g der Blei-/Poloniumfraktion der Blindwert-Elution BW 4 und 11 mL QSA

Es lässt sich erkennen, dass die Zählrate im ROI des ^{210}Pb (Kanalnummer 50 – 350, blaue Linie) in Abbildung 27 deutlich geringer ist. Dadurch wird die Nettozählrate des ^{210}Pb größer, wodurch auch die Aktivitätskonzentration ansteigt. Auf das α -Spektrum und damit auf die Nettozählrate des ^{210}Po hat die Zusammensetzung des Blindwerts jedoch keine Auswirkung. Mit dem korrigierten Blindwert wird für das ^{210}Pb im Modellwasser ein Mittelwert von $4,41\text{E-}01 \text{ Bq/L}$ erhalten. Mit dieser Aktivitätskonzentration läge der z-Wert bei 0,157 und das Ergebnis wäre ebenfalls akzeptabel.

9. Bestimmung der effektiven Dosis

Zur Bestimmung der effektiven Dosis und Ermittlung der Nachweisgrenzen wurde ein radiologisch unauffälliges Trinkwasser, wie zum Beispiel Regensburger Leitungswasser, untersucht. 4 L davon wurden mit 4 mL konz. HNO_3 angesäuert und mit stabilem Blei geträgert. Nach der Zugabe von ^{223}Ra wurde das Wasser auf einem Sandbad zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde in möglichst wenig 6 M HCl / 1,5 M Milchsäure (1:2) gelöst und filtriert, bevor er auf die konditionierte Säule aufgetragen wurde. Die $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Po}$ -Fraktion und die Uranfraktion wurden analog zum Ringversuch (siehe Punkt 8.1.1 und 8.1.2) gesammelt und für die LSC-Messung präpariert. Die Radiumfraktion wurde direkt in eine 125 mL Flasche aus PFA eluiert und anschließend luftdicht verschlossen. Die Verwendung dieser Messgeometrie erspart die Zeit, die zum Einengen der Fraktion auf 60 mL nötig ist. Allerdings wird sich die Nachweisgrenze gegenüber der 60 mL Flasche vermutlich etwas verschlechtern. Auf Grund der geringen Halbwertszeit von ^{223}Ra wird die Radiumfraktion anschließend über Nacht γ -spektrometriert, um die chemische Ausbeute zu bestimmen. Die Messung von ^{226}Ra und ^{228}Ra erfolgt nach ca. 3 Wochen. Die nachfolgende Tabelle 19 zeigt die ermittelten Aktivitätskonzentrationen.

Tab. 19: Ermittelte Aktivitätskonzentrationen a von ^{210}Pb , ^{210}Po , ^{234}U , ^{238}U , ^{226}Ra und ^{228}Ra in Regensburger Trinkwasser sowie deren Nachweisgrenzen NWG in der Einheit Bq/L

Nuklid	a / Bq/L	NWG / Bq/L
^{210}Pb	0,018 \pm 0,001	0,003
^{210}Po	< NWG	0,001
^{234}U	0,008 \pm 0,005	0,001
^{238}U	0,011 \pm 0,001	0,003
^{226}Ra	< NWG	0,03
^{228}Ra	< NWG	0,02

Durch Multiplikation der Aktivitätskonzentration mit den entsprechenden alters- und nuklidspezifischen Dosiskoeffizienten und der Menge des pro Jahr konsumierten Wassers wird die Richtdosis $RD_{i,r}$ für jedes Nuklid r und jede Altersgruppe i berechnet (siehe Gleichung (14)). Die dazu benötigten effektiven Dosiskoeffizienten sind in Tabelle 20 angegeben.

Tab. 20: Effektive Dosiskoeffizienten für Ingestion in der Einheit Sv/Bq (aus Strahlenschutzverordnung Teil II – Dosiskoeffizienten bei innerer Strahlenexposition für Einzelpersonen der Bevölkerung) [3]

Nuklid	≤ 1 a	1 - 2 a	2 - 7 a	7 - 12 a	12 - 17 a	> 17 a
²¹⁰ Pb	8,4E-06	3,6E-06	2,2E-06	1,9E-06	1,9E-06	6,9E-07
²¹⁰ Po	2,6E-05	8,8E-06	4,4E-06	2,6E-06	1,6E-06	1,2E-06
²³⁴ U	3,7E-07	1,3E-07	8,8E-08	7,4E-08	7,4E-08	4,9E-08
²³⁸ U	3,4E-07	1,2E-07	8,0E-08	6,8E-08	6,7E-08	4,5E-08
²²⁶ Ra	4,7E-06	9,6E-07	6,2E-07	8,0E-07	1,5E-06	2,8E-07
²²⁸ Ra	3,0E-05	5,7E-06	3,4E-06	3,9E-06	5,3E-06	6,9E-07

Es lässt sich deutlich erkennen, dass die Dosiskoeffizienten für Säuglinge und Kleinkinder wesentlich größer sind als für Erwachsene. Im Trinkwasserbereich wird aber generell nur die Altersgruppe der Erwachsenen betrachtet. Zum Vergleich soll hier auch die effektive Dosis für alle Altersgruppen berechnet werden. Allerdings ist der zur Berechnung der Richtdosis notwendige jährliche Trinkwasserkonsum nicht einheitlich definiert. Die mittleren Verzehrswerten der verschiedenen Altersgruppen laut aktueller Strahlenschutzverordnung sind in Tabelle 21 angegeben.

Tab. 21: Mittlerer jährlicher Trinkwasserkonsum U_i nach StrlSchV Anlage VII [3]

Altersgruppe	≤ 1 a	1 - 2 a	2 - 7 a	7 - 12 a	12 - 17 a	> 17 a
U_i / L/a	55 (215) ¹	100	100	150	200	350

¹⁾ Zur jährlichen Trinkwassermenge des Säuglings von 55 L/a kommen 160 L/a dazu, wenn angenommen wird, dass der Säugling nicht gestillt wird, sondern Milchfertigprodukte erhält.

Abweichend davon wird in der Euratom-Richtlinie [9] für eine erwachsene Referenzperson ein jährlicher Trinkwasserkonsum von 730 L angegeben. Zur Berechnung der Richtdosis wird im Folgenden der konservativste, also höchste Wert, des Trinkwasserkonsums verwendet.

Die nachfolgende Tabelle gibt die effektive Dosis für alle Altersgruppen beim Konsum von Regensburger Trinkwasser wieder. Für Säuglinge (≤ 1 a) wird angenommen, dass sie nicht gestillt werden ($U_i = 215$ L). Bei der Altersgruppe der Erwachsenen (> 17 a) wird von einer jährlichen Trinkwassermenge von 730 L ausgegangen. Der Trinkwasserkonsum der übrigen Altersgruppen kann aus Tabelle 21 entnommen werden.

Als Berechnungsgrundlage dient Gleichung (14). Für ^{210}Po und die beiden Radiumisotope wird anstelle der Aktivitätskonzentration die Nachweisgrenze eingesetzt.

Tab. 22: Ermittelte Richtdosis $\text{RD}_{i,r}$ der untersuchten Radionuklide in Regensburger Trinkwasser für alle Altersgruppen in der Einheit mSv.

Nuklid	$\text{RD}_{i,r} / \text{mSv}$					
	$\leq 1 \text{ a}$	1 - 2 a	2 - 7 a	7 - 12 a	12 - 17 a	$> 17 \text{ a}$
^{210}Pb	0,0325	0,0065	0,0040	0,0051	0,0068	0,0091
^{210}Po	0,0056	0,0009	0,0004	0,0004	0,0003	0,0009
^{234}U	0,0006	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0003
^{238}U	0,0008	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0004
^{226}Ra	0,0303	0,0029	0,0019	0,0036	0,0090	0,0061
^{228}Ra	0,1290	0,0114	0,0068	0,0117	0,0212	0,0101
Summe	0,1989	0,0219	0,0132	0,0210	0,0376	0,0268

Wie Tabelle 22 entnommen werden kann, liegt die effektive Dosis für alle Altersgruppen außer der der Säuglinge deutlich unter dem Richtwert von 0,1 mSv pro Jahr. Auf Grund der sehr viel höheren Dosiskoeffizienten und des relativ hohen Trinkwasserkonsums wird bei Säuglingen, die nicht gestillt werden, eine effektive Dosis von knapp 0,2 mSv erreicht. Werden jedoch bei der Berechnung der effektiven Dosis nur die Werte berücksichtigt, die oberhalb der Nachweisgrenze liegen, in diesem Fall also ^{210}Pb , ^{234}U und ^{238}U , ergäbe sich für die Altersgruppe der Säuglinge eine effektive Dosis von 0,03 mSv/a und damit unterhalb des Richtwerts. Diese Werte gelten jedoch nur, wenn die Altersgruppe der Säuglinge isoliert betrachtet wird. Im Laufe des Erwachsenwerdens wird die Dosisüberschreitung glücklicherweise wieder unterschritten. Dennoch sind für Säuglinge besonders ^{210}Po und ^{228}Ra problematisch. Allein durch Erreichen der geforderten Nachweisgrenze für ^{228}Ra von 0,02 Bq/L wird der Richtwert von 0,1 mSv/a erreicht. Daher wäre es sinnvoll, die Nachweisgrenzen für die Altersgruppe der Säuglinge zu senken. Leider wird bisher diese besonders strahlungssensible Altersgruppe weder in der Trinkwasserverordnung noch in der Richtlinie 2013/51/Euratom des Rates berücksichtigt.

10. Zusammenfassung

Das Ziel, eine Methode zur kombinierten Bestimmung von ^{210}Pb , ^{210}Po , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{234}U und ^{238}U in Trinkwasser zu entwickeln, konnte erreicht werden.

Ausgehend von einer bereits für verschiedene Matrices validierten chromatographischen Analysenmethode mittels des Kationenaustauschers Dowex® 50WX8 und der Anpassung an die Matrix Trinkwasser, konnte die Methode weiter optimiert werden. Durch Verkleinerung der in [26] verwendeten Chromatographiesäule mussten die Elutionsbereiche der relevanten Radionuklide neu bestimmt werden. Auch wurde die Abhängigkeit der Elutionsbereiche vom Calciumgehalt der Trinkwasserprobe untersucht. Es konnte keine Abhängigkeit von der Calciummasse festgestellt werden, so dass die ermittelten Elutionsbereiche für jede zu analysierende Trinkwasserprobe Gültigkeit besitzen.

Für die Bestimmung der chemischen Ausbeuten kamen verschiedene Methoden zum Einsatz. Besonders die Verwendung von ^{223}Ra anstelle der bisher üblichen zeitaufwändigen Methode der Mitfällung an Bariumsulfat hat entscheidende Vorteile, da die Ausbeutenbestimmung genau wie die Bestimmung der beiden Radiumisotope ^{226}Ra und ^{228}Ra γ -spektrometrisch erfolgen kann. Allerdings ist ^{223}Ra auf Grund seiner relativ kurzen Halbwertszeit nicht in einer nuklidreinen Lösung erhältlich und musste daher aus einer zertifizierten ^{227}Ac -Stammlösung, in der sich Actinium mit all seinen Zerfallsprodukten, darunter auch ^{223}Ra , im radioaktiven Gleichgewicht befindet, isoliert werden. Dazu wurde ebenfalls der Kationenaustauscher Dowex® 50WX8 verwendet. Die Bestimmung der chemischen Ausbeute von ^{210}Pb erfolgte mittels stabilem Blei und Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie. Für ^{210}Po wurde auf Grund eines fehlenden, geeigneten Ausbeutetracers die mittlere Wiederfindung aus den Vorversuchen eingesetzt und die Plausibilität der Ergebnisse anhand des Verhältnisses zu ^{210}Pb bestimmt. Die Bestimmung der Uranausbeute sollte mittels kathodischer Adsorptions-Stripping-Voltammetrie (AdCSV) nach erfolgter Komplexierung des Urans mit Chloranilsäure erfolgen. Jedoch konnten in [29] keine zufriedenstellenden Ergebnisse erreicht werden, so dass vor Verwendung dieser Methode weitere Untersuchungen erforderlich sind. Alternativ kann die ICP-MS zur Bestimmung der chemischen Ausbeute von Uran eingesetzt werden.

Die Validierung erfolgte anhand eines vom Bundesamt für Strahlenschutz herausgegebenen Ringversuchs RV 4/2014 zur Bestimmung von Rn-222, Ra-226, Ra-228, U-238, U-234 und der

Gesamt- α -Aktivität in Trinkwasser. Die entwickelte Kombinationsanalysenmethode lieferte richtige Ergebnisse und stellt damit eine sehr gute Alternative zu den bisher üblichen und sehr arbeitsaufwändigen Methoden zur Bestimmung von natürlichen Radionukliden in Trinkwasser dar.

Durch die Analyse von Regensburger Trinkwasser konnte gezeigt werden, dass die geforderten Nachweisgrenzen mit der entwickelten Kombinationsmethode bereits durch die Verwendung von lediglich 4 Litern Trinkwasser erreicht werden. Außerdem konnte auf die Problematik bei der Berechnung der effektiven Dosis, insbesondere für Säuglinge, aufmerksam gemacht werden.

A. Literaturverzeichnis

- [1] Trinkwasserverordnung (TrinkwV 2001), Bundesministerium für Gesundheit
- [2] K. Aurand, H. Bückner, O. Hug, Die natürliche Strahlenexposition des Menschen, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1974
- [3] Strahlenschutzverordnung (StrlSchV)
- [4] Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen (REI)
- [5] Bundesamt für Strahlenschutz, Strahlenexposition durch natürliche Radionuklide im Trinkwasser in der Bundesrepublik Deutschland, urn:nbn:de:0221-20100319945
- [6] www.astro.uni-wuppertal.de/~kampert/KP/Uran-Radium-Reihe.jpg (15.06.15)
- [7] www.astro.uni-wuppertal.de/~kampert/KP/Actinium-Thorium-Reihen.jpg (15.06.15)
- [8] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit, Leitfaden zur Untersuchung und Bewertung von Radioaktivität im Trinkwasser, 2012
- [9] Amtsblatt der Europäischen Union, Richtlinie 2013/51/Euratom des Rates zur Festlegung von Anforderungen an den Schutz der Gesundheit der Bevölkerung hinsichtlich radioaktiver Stoffe in Wasser für den menschlichen Gebrauch, 2013
- [10] K. H. Lieser, Einführung in die Kernchemie, zweite neubearbeitete und erweiterte Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1980
- [11] Prof. Dr. H. Philipsborn, R. Geipel, Radioaktivität und Strahlungsmessung, Bayrisches Staatsministerium für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz, 8. überarbeitete Auflage, 2006
- [12] https://dow-answer.custhelp.com/app/answers/detail/a_id/6921/~dow-ion-exchange-resins (10.09.12)
- [13] M. Otto, Analytische Chemie, dritte vollständig überarbeitete und erweiterte Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2006
- [14] Grundlagen, Instrumentation und Techniken der Atomabsorptionsspektrometrie, Analytik Jena AG, Jena, 2010
- [15] J. Nölte, ICP Emissionsspektrometrie für Praktiker, Grundlagen, Methodenentwicklung, Anwendungsbeispiele, erste Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2002
- [16] M. Volkmer, Radioaktivität und Strahlenschutz, überarbeitete Auflage, Informationskreis KernEnergie, Berlin, 2007

[17] C. J. Passo Jr., G. T. Cook, Handbook of Environmental Liquid Scintillation Spectrometry, A Compilation of Theory and Methods, Packyard, USA

[18] T. Bünge, H. Rühle, Schnellverfahren zur Bestimmung von Radon-222 im Trinkwasser, Leitstelle für die Überwachung der Radioaktivität in Trinkwasser, Grundwasser, Abwasser, Klärschlamm, Reststoffen und Abfällen, H-Rn-222-TWASS-01, Herausgeber: Der Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, Jena, New York, Version 1994

[19] D. Obrikat, T. Bünge, M. Beyermann, Ringversuch zur Bestimmung von natürlichen Radionukliden, Tritium und der Gesamt- α -Aktivität in Trinkwasser – Ringversuch 4/2005 – Interne BfS-Berichte, SW 2-08/2005, März 2006

[20] T. Bünge, H. Rühle, Verfahren zur Bestimmung von Radium-226 in Trinkwasser und Grundwasser, Leitstelle für die Überwachung der Radioaktivität in Trinkwasser, Grundwasser, Abwasser, Klärschlamm, Reststoffen und Abfällen, H-Ra-226-TWASS-01, Herausgeber: Der Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, Jena, New York, Version 1992

[21] U.-K. Schkade, M. Beyermann, M. Hartmann, Verfahren zur Bestimmung von natürlichen Radionukliden in der Umwelt zur Erfüllung der Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung bei bergbaulichen Tätigkeiten (REI Bergbau), Interne BfS-Berichte, ST-IB-2, Juli 1999

[22] M. Beyermann, D. Obrikat, Verfahren zur Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Radium-228 in Trinkwasser und Grundwasser, Leitstelle für die Überwachung der Radioaktivität in Trinkwasser, Grundwasser, Abwasser, Klärschlamm, Reststoffen und Abfällen, H-Ra-228-TWASS-01, Herausgeber: Der Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, Jena, New York, Version 2004

[23] Th. Bünge, H. U. Fusban, I. Gans, Verfahren zur alphaspektrometrischen Bestimmung von Uranisotopen in Trinkwasser und Grundwasser, Leitstelle für die Überwachung der Radioaktivität in Trinkwasser, Grundwasser, Abwasser, Klärschlamm, Reststoffen und Abfällen, H- α -SPEKT-TWASS-01, Herausgeber: Der Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, Jena, New York, Version 1992

[24] M. Beyermann, D. Obrikat, Bestimmung von Thoriumisotopen im Abwasser mit einem extraktionschromatographischen Verfahren, Leitstelle für die Überwachung der Radioaktivität in Trinkwasser, Grundwasser, Abwasser, Klärschlamm, Reststoffen und Abfällen, H-Th-AWASS-01, Herausgeber: Der Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, Jena, New York, Version 2000

[25] M. Beyermann, T. Bünge, Verfahren zur Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Blei-210 und Polonium-210 in Trinkwasser und Grundwasser, Leitstelle für die Überwachung der Radioaktivität in Trinkwasser, Grundwasser, Abwasser, Klärschlamm, Reststoffen und Abfällen, H-Pb-210/Po-210-TWASS-01, Herausgeber: Der Bundesminister für Umwelt,

[26] M. Schuster, Entwicklung und Validierung einer Analysenmethode zur kombinierten Bestimmung von ^{228}Ra , ^{226}Ra , ^{210}Pb und ^{210}Po für die Umsetzung der Trinkwasserverordnung, Masterarbeit, Universität Regensburg, 2012

[27] National Nuclear Data Center, Brookhaven National Laboratory, based on Evaluated Nuclear Structure Data File (ENSDF) and the Nuclear Wallet Cards

[28] <https://de.wikipedia.org/wiki/Kalium> (15.04.15)

[29] S. Piendl, Analytische Charakterisierung eines Verfahrens zur Uranspurenbestimmung mittels adsorptiver Stripping-Voltammetrie, Bachelorarbeit, Universität Regensburg, 2014

[30] B. Galliker, VA Computrace 797 – voltammetrische Spurenbestimmung von Uran (VI) in Trink- und Mineralwässern, Metrohm AG, 2007

[31] O. Alhassanieh, A. Abdul-Hadi, M. Ghafar, A. Aba, Separation of Th, U, Pa, Ra and Ac from natural uranium and thorium series, Applied Radiation and Isotopes 51 (1999), 493-498

[32] Brief vom Bundesamt für Naturschutz an das ZRN-URA-Laboratorium, Ringversuch zur Bestimmung von Rn-222, Ra-226, Ra-228, U-238, U-234 und der Gesamt- α -Aktivität in Trinkwasser – RV 4/2014, 10.2.2014

[33] M. Scholler, Entwicklung und Validierung einer Bestimmungsmethode für U-238 und U-234 in Trinkwasser, Masterarbeit, Universität Regensburg, 2013

[34] AA Aktinoiden, Analysenvorschrift Trennung Aktinoiden, URA-Laboratorium

[35] M. Beyermann, A. Guttman, C. Prautsch, Ringversuch zur Bestimmung von Radon-222, Radium-226, Radium-228, Uran-238, Uran-234 und der Gesamt- α -Aktivität in Trinkwasser – RV 4/2014, Bundesamt für Strahlenschutz, 2014

B. Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Uran-Radium-Zerfallsreihe mit den entsprechenden Halbwertszeiten und Emissionswahrscheinlichkeiten (sofern nicht 100 %) [6].....	4
Abb. 2: Thorium-Zerfallsreihe mit den entsprechenden Halbwertszeiten und Emissionswahrscheinlichkeiten (sofern nicht 100 %) [7].....	4
Abb. 3: Styrol-Divinylbenzol-Copolymerisat mit Sulfonsäuregruppen als Ankergruppen [12]	16
Abb. 4: Schematischer Überblick der Bestimmungsmethode von ^{228}Ra [22].....	23
Abb. 5: Schematischer Überblick der Bestimmungsmethode von ^{210}Pb und ^{210}Po [25]	24
Abb. 6: Schematischer Überblick der Bestimmungsmethode der Uranisotope [23]	25
Abb. 7: Chromatogramm der Elutionsbereiche verschiedener Analyten in Trinkwasser [26]	27
Abb. 8: Chromatographiesäule (Innendurchmesser: 2 cm, Füllhöhe: 5 cm).....	28
Abb. 9: Chromatogramme der Bleielution mit 200, 300 und 400 mg Calcium in der Wasserprobe	30
Abb. 10: Elution mit ^{210}Pb -Tracer und 400 mg Calcium in der Wasserprobe	31
Abb. 11: Elutionen mit Uranylнитrat und 200, 300 und 400 mg Ca in der Wasserprobe	32
Abb. 12: Elution einer mit Kalium geträgerten und einer Blindwertwasserprobe mit einem Calciumgehalt von 400 mg	33
Abb. 13: Elutionskurven von ^{227}Ac , ^{227}Th und ^{223}Ra bei einem Calciumgehalt von 400 mg in der Wasserprobe und 1,5 M Ammoniumlactat als Elutionsmittel	34
Abb. 14: Elutionskurven von ^{227}Ac , ^{227}Th und ^{223}Ra bei einem Calciumgehalt von 400 mg in der Wasserprobe und den Elutionsmitteln 1,5 M Ammoniumlactat (bis 150 g) und 6 M HCl (ab 150 g).....	35
Abb. 15: Nulleffektkorrigiertes γ -Spektrum der 3. Fraktion von TW 28 zur Überprüfung von Uran	36
Abb. 16: Elutionskurven von Uranylнитrat bei einem Calciumgehalt von 500 mg in der Wasserprobe	37
Abb. 17: Elutionskurven von ^{210}Pb , ^{210}Bi und ^{210}Po bei einem Calciumgehalt von 500 mg in der Wasserprobe	38
Abb. 18: Elutionsbereiche von Uran, Kalium, ^{210}Pb , ^{210}Po , ^{210}Bi , ^{227}Ac , ^{227}Th und ^{223}Ra bei einem Calciumgehalt von 500 mg und 6 M HCl / 1,5 M Milchsäure (1:2) als Lösungsmittel..	40

Abb. 19: Uran-Actinium-Zerfallsreihe mit den entsprechenden Halbwertszeiten und Emissionswahrscheinlichkeiten (sofern nicht 100 %) [7]	45
Abb. 20: Elutionskurven von ^{227}Ac , ^{227}Th und ^{223}Ra zur Erzeugung eines ^{223}Ra -Generators mit 1,5 M Ammoniumlactat als Elutionsmittel	46
Abb. 21: Elutionskurven von ^{227}Ac , ^{227}Th und ^{223}Ra zur Erzeugung eines ^{223}Ra -Generators mit den Elutionsmitteln 1,5 M Ammoniumlactat (bis 50 g) und 6 M Salzsäure (ab 50 g)	47
Abb. 22: Auftragung der Extinktion gegen c_{add} für MTW 76	50
Abb. 23: LSC-Spektrum der $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Po}$ -Fraktion der Modellwasserprobe MTW 76; blau: β -Anteil; pink: α -Anteil	52
Abb. 24: Blindwertkorrigiertes LSC-Spektrum der ^{210}Pb -Fraktion der Modellwasserprobe MTW 76 (braun) und ^{210}Bi -Fit-Funktion (gelb) zur Bestimmung der ^{210}Pb -Zählrate	54
Abb. 25: LSC- Spektrum der Uran-Fraktion der Modellwasserprobe MTW 76; blau: β -Anteil; pink: α -Anteil.....	55
Abb. 26: LSC- Spektrum von 9,0 g 1,5 M Milchsäure und 11 mL QSA.....	61
Abb. 27: LSC- Spektrum von 9,0 g der Blei-/Poloniumfraktion der Blindwert-Elution BW 4 und 11 mL QSA	62

C. Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Bereich der Aktivitätskonzentrationen natürlicher Radionuklide in 582 Trinkwässern aus ganz Deutschland in der Einheit mBq/L (Werte entnommen aus [5])	5
Tab. 2: Vorgaben der Trinkwasserverordnung zu Radioaktivitätsparametern (Auszug aus Anlage 3 Teil I TrinkwV 2001) [1]	6
Tab. 3: Parameterwerte für Radon, Tritium und Gesamtrichtdosis (RD) der Euratom-Richtlinie (Richtlinie 2013/51 Euratom des Rates, Anhang I) []	7
Tab. 4: Erforderliche Nachweisgrenzen NWG bei der Bestimmung der Aktivitätskonzentration verschiedener Radionuklide (Auszug aus Richtlinie 2013/51 Euratom des Rates, Anhang III) [9]	8
Tab. 5: Abgeleitete Konzentrationen für natürliche Radioaktivität in Wasser für den menschlichen Gebrauch (Richtlinie 2013/51 Euratom des Rates, Anhang III) [9]	10
Tab. 6: Angewandte Bestimmungsmethoden des Bundesamts für Strahlenschutz	21
Tab. 7: Bleikonzentrationen $c(\text{Pb}^{2+})$ in mg/L der Kalibrierlösungen für die Bestimmung der Bleigehalte der einzelnen Fraktionen mittels F-AAS	29
Tab. 8: Kaliumkonzentrationen $c(\text{K}^+)$ in mg/L der Kalibrierlösungen für die Bestimmung der Kaliumgehalte in den einzelnen Fraktionen mittels ICP-OES	33
Tab. 9: Dekontaminationsfaktoren für Blei, Polonium und Bismuth im Urelutionsbereich ($\Delta_{\text{Pb,U}}$, $\Delta_{\text{Po,U}}$ und $\Delta_{\text{Bi,U}}$) sowie für Uran im Blei-/Polonium-Elutionsbereich ($\Delta_{\text{U,Pb/Po/Bi}}$)	39
Tab. 10: Elutionsbereiche und deren Masse in g bei der Verwendung der großen bzw. der kleinen Chromatographiesäule	41
Tab. 11: Spike-Lösungen für das Standardadditionsverfahren zur Bestimmung von Blei mittels F-AAS	42
Tab. 12: Kenndaten des Aktivitätsverhältnisses $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Po}$ in Trinkwässern aus ganz Deutschland (Werte basieren auf [5])	43
Tab. 13: Vergleich der Soll-Uranmassenkonzentrationen $\beta(\text{U})_{\text{Soll}}$ mit den gemessenen Istkonzentrationen $\beta(\text{U})_{\text{Ist}}$ in $\mu\text{g/L}$ (Werte basieren auf [29])	44
Tab. 14: Parametereinstellungen für die $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Po}$ -Messung am Quantulus 1220	49
Tab. 15: Koeffizienten der Fit-Funktion zur Berechnung des ^{210}Bi -Spektrums	54
Tab. 16: Verwendete Energien E der γ -Quanten in keV und deren Emissionswahrscheinlichkeiten γ in % zur Auswertung von ^{223}Ra , ^{226}Ra und ^{228}Ra (nach [27])	57

Tab. 17: Ermittelte spezifische Aktivitäten in der Einheit Bq/L von ^{210}Pb , ^{210}Po , ^{234}U , ^{235}U , ^{238}U , ^{226}Ra und ^{228}Ra sowie des Gesamt- α -Wertes im Modellwasser des Ringversuchs 04/14 vom BfS.....	59
Tab. 18: Erhaltene Mittelwerte sowie die vom BfS angegebenen Sollwerte und z-Werte der einzelnen Nuklide des Ringversuchs 04/14.....	60
Tab. 19: Ermittelte Aktivitätskonzentrationen a von ^{210}Pb , ^{210}Po , ^{234}U , ^{238}U , ^{226}Ra und ^{228}Ra in Regensburger Trinkwasser sowie deren Nachweisgrenzen NWG in der Einheit Bq/L.....	63
Tab. 20: Effektive Dosiskoeffizienten für Ingestion in der Einheit Sv/Bq (aus Strahlenschutzverordnung Teil II – Dosiskoeffizienten bei innerer Strahlenexposition für Einzelpersonen der Bevölkerung) [3]	64
Tab. 21: Mittlerer jährlicher Trinkwasserkonsum U_i nach StrlSchV Anlage VII [3]	64
Tab. 22: Ermittelte Richtdosis $\text{RD}_{i,r}$ der untersuchten Radionuklide in Regensburger Trinkwasser für alle Altersgruppen in der Einheit mSv.	65

D. Arbeitsvorschriften

Arbeitsvorschrift ^{223}Ra -Abtrennung

Chemikalien und Material

- Chromatographiesäule (Länge 12 cm, Innendurchmesser 1 cm)
- Dowex® 50 WX8, 200 – 400 mesh
- Zertifizierte ^{227}Ac -Stammlösung (8_Ac227: 58,78 Bq/mL am 21.12.1994)
- 6 M Salzsäure
- 1,5 M Milchsäure
- 1,5 M Ammoniumlactat (pH 7)
- Konz. Salpetersäure
- Wasserstoffperoxid

Schritt 1: Packen der Säule

5,0 g des Dowex werden in ein 100 mL-Becherglas eingewogen, mit 6 M HCl aufgeschlämmt und in die Chromatographiesäule gefüllt. Etwaige Dowex-Reste im Becherglas werden mit 6 M HCl in die Säule gespült. Sobald das Austauscherharz abgesunken ist, wird solange mit 6 M HCl gespült, bis das Eluat farblos ist. Die Säule wird mit einem HCl-Überstand von ca. 1 cm aufbewahrt.

Schritt 2: Konditionierung und Auftragen der Probenlösung

Das Säulenmaterial wird mit ca. 25 mL 1,5 M Milchsäure konditioniert. Sobald die Lösung eingezogen ist, werden 125 µL 8_Ac227 in 0,5 mL 6 M HCl : 1,5 M Milchsäure (1:1) gelöst und auf die Säule aufgetragen. Das Becherglas wird dabei zweimal mit je 0,5 mL der 1:1-Mischung nachgespült.

Schritt 3: Elution

Die Lösung wird mit einer Fließgeschwindigkeit von $(1,0 \pm 0,1)$ g/min eluiert. Diese wird mit Hilfe einer Oberschalenwaage und Stoppuhr kontrolliert. Nachdem die Probenlösung vollständig eingezogen ist, wird das Elutionsmittel 1,5 M Ammoniumlactat (pH 7) auf die

Säule gegeben und die Elution mit der gleichen Fließgeschwindigkeit fortgesetzt. Es sind folgende Fraktionen zu sammeln:

0 – 40 g: $^{227}\text{Ac}/^{227}\text{Th}$ -Fraktion → in 50 mL Kautex

40 – 55 g: Zwischenlauf (dabei wird bis 50 g mit 1,5 M NH_4Lac und anschließend mit 6 M HCl weiter eluiert → verwerfen

55 – 95 g: ^{223}Ra -Fraktion → in 50 mL Kautex; **WICHTIG:** Uhrzeit notieren

Schritt 4: Regeneration des Austauschermaterials

Nach der Elution wird die Säule mit ca. 30 mL 6 M HCl bei maximaler Fließgeschwindigkeit gespült. Danach steht sie für eine weitere chromatographische Abtrennung bereit oder kann so bis zur nächsten Trennung aufbewahrt werden.

Schritt 5: Wiederverwendung der $^{227}\text{Ac}/^{227}\text{Th}$ -Fraktion (optional)

Nach 8 Wochen sind ca. 90 % des ^{223}Ra wieder aufgewachsen und die $^{227}\text{Ac}/^{227}\text{Th}$ -Fraktion kann erneut für die Gewinnung von ^{223}Ra verwendet werden. Dazu wird die Fraktion zunächst eingeeengt und anschließend mehrfach mit konz. HNO_3 und H_2O_2 nassverascht. Der Rückstand wird in 1 mL 6 M HCl : 1,5 M Milchsäure (1:1) aufgenommen und auf die Säule aufgetragen. Die Elution erfolgt analog Schritt 3.

Arbeitsvorschrift Trinkwasseranalytik

Chemikalien und Material

- Chromatographiesäule (Länge 20 cm, Innendurchmesser 2 cm)
- Dowex® 50 WX8, 200 – 400 mesh
- 6 M HCl
- 1,5 M Milchsäure
- Calciumküvettentest von Merck
- 1,5 M Ammoniumlactat (pH 7)
- Salpetersäure 65 %
- Blei-Trägerlösung ($c(\text{Pb}^{2+}) = 1,5 \text{ mg/mL}$)
- ^{223}Ra -Tracer
- LSC-Cocktail Quicksafe A

Schritt 1: Packen der Säule

20,0 g des Dowex werden in ein 150 mL-Becherglas eingewogen, mit 6 M HCl aufgeschlämmt und in die Chromatographiesäule gefüllt. Etwaige Dowex-Reste im Becherglas werden mit 6 M HCl in die Säule gespült. Sobald das Austauscherharz abgesunken ist, wird solange mit 6 M HCl gespült, bis das Eluat farblos ist. Die Säule wird mit einem HCl-Überstand von ca. 2 cm aufbewahrt.

Schritt 2: Bestimmung des Calciumgehalts

Die Calciumkonzentration des Trinkwassers wird mittels eines Calciumküvettentests von Merck nach Vorschrift bestimmt. Sollte die Calciumkonzentration kleiner als 50 mg/L sein, ist es erforderlich, die Wasserprobe mit CaCO_3 zu trügern.

Schritt 3: Eindampfen

4 L der Wasserprobe werden mit 4 mL konz. HNO_3 angesäuert und mit 700 μL einer Blei-Trägerlösung (Herstellung: 0,120 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in einen 50 mL Messkolben einwiegen und mit bidest. H_2O bis zum Eichstrich auffüllen; $c(\text{Pb}^{2+}) = 1,5 \text{ mg/mL}$) versetzt. Nach der Zugabe des ^{223}Ra -Tracers (Gewinnung siehe Arbeitsvorschrift ^{223}Ra -Abtrennung), wird die Wasserprobe in einem 5 L Becherglas auf einem Sandbad auf ca. 50 mL eingengt. Das eingedampfte

Wasser wird in ein 150 mL Becherglas überführt und gut mit bidest. H₂O nachgespült. Dies dient dazu, die Glasoberfläche beim anschließenden Lösen des Rückstands in HCl/Milchsäure zu minimieren. Um das Verspritzen des Wassers zu vermeiden, werden die letzten 50 mL im Trockenschrank bei ca. 110°C zur Trockene gebracht.

Schritt 4: Auflösen des Rückstands

Nach dem Abkühlen wird der Rückstand in einem 1:2 (v:v)-Gemisch aus 6 M HCl und 1,5 M Milchsäure (ca. 10 – 15 mL) gelöst und anschließend filtriert, um zu vermeiden, dass etwaige unlösliche Bestandteile auf die Säule gelangen.

Schritt 5: Konditionierung und Auftragen der Probelösung

Unmittelbar vor der Elution wird die Säule mit 80 mL 1,5 M Milchsäure konditioniert. Sobald diese vollständig eingezogen ist, kann die Probenlösung auf die Säule aufgetragen werden. Dabei wird das Becherglas mit 6 M HCl : 1,5 M Milchsäure (Verhältnis 1:2) nachgespült.

Schritt 6: Elution

Die Lösung wird mit einer Fließgeschwindigkeit von $(2,5 \pm 0,2)$ g/min eluiert. Diese wird mit Hilfe einer Oberschalenwaage und Stoppuhr kontrolliert. Nachdem die Probenlösung vollständig eingezogen ist, wird das Elutionsmittel 1,5 M Ammoniumlactat (pH 7) auf die Säule gegeben und die Elution mit der gleichen Fließgeschwindigkeit fortgesetzt. Es sind folgende Fraktionen zu sammeln:

0 – 10 g: Vorlauf → verwerfen

10 – 35 g: ²¹⁰Pb-/²¹⁰Po-Fraktion → in 50 mL Kautex

35 – 45 g: 1. Zwischenlauf → verwerfen

45 – 90 g: Uran-Fraktion → in 50 mL Kautex

90 – 180 g: 2. Zwischenlauf (dabei wird bis 150 g mit 1,5 M NH₄Lac und anschließend mit 6 M HCl weiter eluiert; dabei wird die Fließgeschwindigkeit auf $(4,5 \pm 2)$ g/min erhöht) → verwerfen

180 – 320 g: Radium-Fraktion (eluiert mit 6 M HCl) → in 125 mL Flasche aus PFA, Restvolumen der Flasche mit 6 M HCl randvoll auffüllen und anschließend luftdicht verschließen

Schritt 7: Regeneration der Säule

Nach der Elution wird die Säule mit ca. 100 mL 6 M HCl bei maximaler Fließgeschwindigkeit gespült. Danach steht sie für eine weitere chromatographische Abtrennung bereit oder kann so bis zur nächsten Trennung aufbewahrt werden.

Schritt 8: Herstellung der Messpräparate und Messung

$^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Po}$: 9,0 g der $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Po}$ -Fraktion werden in ein LSC-Vial eingewogen und mit 11 mL des Szintillationscocktails Quicksafe A (kurz. QSA) gemischt. Nach einer Kühlzeit von ca. 2 Stunden erfolgt die Messung am Quantulus 1220 mit folgenden Einstellungen:

MCA	INPUT	TRIGG.	INHIBIT	MEMORY SPLIT
1	LRSUM	L*R	G	PSD
2	GSUM	G	G	PSD

Coincidence bias low und PSD-Level 100

$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$: 12,5 g der Uran-Fraktion werden in ein LSC-Vial eingewogen und mit 7,5 mL QSA gemischt. Nach einer Kühlzeit von ca. 2 Stunden erfolgt die Messung am Quantulus 1220 mit folgenden Einstellungen:

MCA	INPUT	TRIGG.	INHIBIT	MEMORY SPLIT
1	LRSUM	L*R	G	PSD
2	GSUM	G	G	PSD

Coincidence bias low und PSD-Level 60

$^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$: Die Radiumfraktion bedarf keiner weiteren Vorbereitung. Die Messung erfolgt nach einer ca. 3-wöchigen Wartezeit zum Aufwachsen der Tochternuklide an einem koaxialen Reinstgermanium-Detektor (Typ GEM80).

Schritt 9: Ausbeutenbestimmung

^{210}Pb : Für die Ausbeutenbestimmung wird die restliche Probenlösung der $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Po}$ -Fraktion (16 g) mit 1 % HNO_3 auf 64 g verdünnt. Es werden fünf Spike-Lösungen zur Messung mittels Standardadditionsverfahren an einem Flammenatomabsorptionsspektrometer hergestellt. Die Blei-Standardlösung hat eine Konzentration von 500 mg/L.

	Spike 0	Spike 1	Spike 2	Spike 3	Spike 4
$c_{\text{soll}} / \text{mg/L}$	-	2,5	5	7,5	10
$V_{\text{Standard}} / \mu\text{L}$	-	125	250	375	500
$V_{\text{Probe}} / \text{mL}$	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
	mit 1% HNO_3 auf 25 mL auffüllen				

$^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$: Die Ausbeutenbestimmung erfolgt über die Messung der ^{223}Ra -Aktivität im Messpräparat. Dazu wird die Radiumfraktion auf Grund der kurzen Halbwertszeit von ^{223}Ra direkt anschließend an die Elution über Nacht an einem koaxialen Reinstgermanium-Detektor (Typ GEM80) γ -spektrometriert.

E. Verwendete Chemikalien und Geräte

Chemikalie	Kennzeichnung und Hersteller
^{227}Ac -Standardlösung	Radioaktive Standardlösung des Nuklids ^{227}Ac verdünnt auf eine Aktivitätskonzentration von 5,88 Bq/g Referenzdatum: 21.12.1994
Ammoniaklösung	Ammoniaklösung 25 %, p.a., Merck KGaA
^{241}Am -Standardlösung	Radioaktive Standardlösung des Nuklids ^{241}Am verdünnt auf eine Aktivitätskonzentration von 48,88 Bq/g Referenzdatum: 10.04.2001
Bleinitrat	Blei(II)-nitrat, p.a., Merck KGaA
Blei-Standardlösung	Blei(II)-nitrat in Salpetersäure 0,5 mol/L c = 1000 mg/L, Merck KGaA
Calciumcarbonat	Calciumcarbonat gefällt, Riedel deHaën
Calcium-Küvettest	Calcium-Küvettest, Merck KGaA
Dowex®50WX8	Dowex®50WX8, 200-400 mesh, Sigma Aldrich
Kaliumsulfat	Kaliumsulfat, p.a., Merck KGaA
LSC-Cocktail	Quicksafe A, Zinsser Analytic
Milchsäure	DL-Milchsäure, purum, ~90%, Fluka
Mischnuklidlösung	Referenz-Lösung des Typs QCYB41 Kalibrierzeichen: D-K-15203-01-00 Strahler-Nr. AD-7579 Referenzdatum: 1.07.2014 Eckert & Ziegler Nuclitec GmbH
^{210}Pb -Standardlösung	Radioaktive Standardlösung des Nuklids ^{210}Pb verdünnt auf eine Aktivitätskonzentration von 26,03 Bq/g Referenzdatum: 19.05.2011
Salpetersäure	Salpetersäure 65 %, p.a. Merck KGaA
Salzsäure	Salzsäure 32 %, p.a., Merck KGaA
Salzsäure	Salzsäure rauchend 37 %, p.a., Carl Roth GmbH
Uranylinitrat	Uranylinitrat-Hexahydrat
Wasserstoffperoxid	Wasserstoffperoxid 30 %, p.a., Merck KGaA

Gerät	Typ und Hersteller
Atomabsorptionsspektrometer	novAA 350, Analytik Jena AG Monochromator: optimierter Czerny-Turner-Monochromator mit ebenem Hologitter
β -Spektrometer	Quantulus 1220, LKB Wallac
γ -Spektrometer GEM 80	Detektormaterial: Reinstgermanium Detektorgeometrie: coaxial Dotierung: p-type Kristalldurchmesser: 80,8 mm Tiefe: 55,4 mm EG&G Ortec
Emissionsspektrometer	Spectroflame, Spectro Analytical Instruments GmbH
Sandbad	Leistung: 4000 Watt, Harry Gestigkeit GmbH
Spektrometer für Calcium-Küvettentest	Spectroquant Nova 60, Merck KGaA
Trockenschrank	Leistung: 2200 Watt, Memmert

F. Danksagung

An erster Stelle möchte ich Herrn Dr. Robert Schupfner für die Bereitstellung des Themas, der engagierten Betreuung, den wertvollen Diskussionen und fachlichen Gespräche danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen. Auch möchte ich mich herzlichst für die Durchsicht der Arbeit bedanken.

Mein nächster Dank gilt Herrn Prof. Dr. Frank-Michael Matysik für die Erstellung des Erstgutachtens.

Herrn Prof. Dr. Joachim Wegener danke ich für die Erstellung des Zweitgutachtens.

Bei Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner möchte ich mich für die Bereiterklärung als Drittprüfer bedanken.

Für die Übernahme des Vorsitzes danke ich Herrn Prof. Dr. Hubert Motschmann.

Ein ganz besonderer Dank gilt allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des ZRN-URA-Laboratoriums, Frau Erika Tremel, Frau Helga Gammel, Frau Gabriele Seibert und Herrn Dr. Gerald Haas für die enorme Hilfsbereitschaft und die vielen interessanten Gespräche. Eine schönere Arbeitsatmosphäre hätte ich mir nicht wünschen können.

Auch danke ich ganz herzlich meiner ehemaligen Kollegin Frau Dr. Stefanie Schmied für die Einführung in die Spurenanalytik und die zahlreichen Hilfestellungen auch über den Arbeitsplatzwechsel hinaus.

Bei meinen ehemaligen Studienkollegen Frau Vy Pham und Herrn Christoph Fenzl möchte ich mich für die schöne Studienzeit und die vielen gemütlichen Stunden bei Kaffee und Kuchen bedanken.

Außerdem danke ich Herrn Joachim Rewitzer für die Unterstützung bei den ICP-OES-Messungen.

Ein weiterer Dank geht an die Chemikalienausgabe, die Feinmechanik- sowie Elektronik-Werkstatt und die Glasbläserei.

Ich danke meiner Kollegin Frau Helga Gammel herzlich für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Zuletzt ein großes Dankeschön an meine Familie, insbesondere an meine Eltern, für die finanzielle und moralische Unterstützung während meines Studiums. Erst dadurch wurde mir diese Promotion überhaupt ermöglicht.

G. Erklärung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Ort, Datum

Martina Schuster